

Caracterización metalúrgica de diversas bolas de cañón procedentes de las Fábricas de Armas de Orbaiceta y Eugi



Grado en Ingeniería Mecánica

Trabajo Fin de Grado

Autor: SAMUEL AJONA IZAL

Director/es: IÑAKI ZALAKAIN IRIAZABAL

CARLOS BERLANGA LABARI

Pamplona, 19 de junio de 2015

Agradecimientos

En este Trabajo Fin de Grado realizado en la Universidad Pública de Navarra han participado, directa e indirectamente, distintas personas opinando, corrigiendo, apoyando, teniendo paciencia y dando ánimos a lo largo de su realización. Este trabajo me ha permitido aprovechar y aprender de la experiencia y conocimientos de las personas a las que les deseo agradecer el tiempo invertido en las siguientes líneas.

En primer lugar, a mi director y codirector del Trabajo, Iñaki Zalakain Iriazabal y Carlos Berlanga Labari, dándoles mi agradecimiento por su experiencia y educación a lo largo del Trabajo, por su paciencia ante los fallos y por mostrar cada uno de ellos su disponibilidad en cualquier momento. Ello ha contribuido a mi motivación y curiosidad a lo largo de estos meses.

Al arqueólogo Paco Labé Valenzuela y al Gobierno de Navarra, por habernos facilitado las muestras analizadas y a su vez, por habernos confiado la caracterización de las mismas. Por sus consejos y conocimientos que sin duda han contribuido a la elaboración de este Trabajo. Así mismo, por su disponibilidad ya que en ningún momento ha dudado en colaborar en el caso de que su ayuda fuese necesaria.

Mis agradecimientos a las personas que ha colaborado en el procesado de las muestras y en especial a los que facilitado los análisis químicos, al ingeniero Lucas Álvarez Vega y a Luis Enrique Asa Mina, jefe de laboratorio del departamento de calidad de Fagor Ederlan Tafalla S. Coop. Sin duda han sido de gran ayuda para la finalización del Trabajo.

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS	7
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. Historia de las fundiciones de hierro y aceros hasta la edad media	13
2.2. Historia de las fundiciones de hierro y aceros en la edad media (1400-1850). 14	
2.2.1. Artillería	15
2.2.2. Arquitectura	23
2.3. Historia de las fundiciones de hierro y aceros de la actualidad (1850-Actualidad)	24
2.4. Contextualización y evolución histórica de las Reales Fábricas de Orbaiceta y Eugi	26
2.4.1. Política industrial Borbónica	26
2.4.2. Breve historia de la ferrería en Navarra	28
2.4.3. Reales Fábricas de armas y municiones de Eugi y Orbaiceta.	29
CAPÍTULO 3. FABRICACIÓN DE LAS BOLAS DE CAÑÓN	37
3.1. Introducción	39
3.1.1. Fundiciones de hierro. Fundamentos, tipos y aplicaciones	39
3.1.2. Fundiciones. Clasificación y microestructura	42
3.2. Fabricación de las bolas de cañón	61
3.2.1. Introducción	61
3.2.2. Moldeo	62
3.2.3. Defectos del moldeo	64
3.2.4. Hornos utilizados	66
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	73
4.1. Obtención de las bolas de cañón	75
4.2. Dimensiones y peso de las bolas de cañón	76
4.3. Análisis químico de las bolas de cañón	76
4.4. Análisis metalográfico de las bolas de cañón	78
4.4.1. Corte	78
4.4.2. Desbaste y pulido	79
4.4.3. Ataque químico	82
4.4.4. Observación macroscópica	83
4.4.5. Observación al microscopio metalográfico	84
4.5. Determinación de la dureza	85
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	87
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	101
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA	1055

Capítulo 1

Objetivos

En el presente Trabajo de Fin de Grado, se ha realizado el estudio de varias bolas de fundición de hierro procedentes de las antiguas Reales Fábricas de armas y municiones de Orbaiceta y Eugi (Navarra). Para ello se ha llevado a cabo la preparación, observación y análisis metalográfico de las muestras. Con ello, se ha procedido realizar una comparación de ambas bolas: microestructura, diferencia de fases, etc. Se ha llevado a cabo un análisis de su composición química y un análisis por microscopio metalográfico para poder caracterizarlas y compararlas morfológicamente. Posteriormente, se ha determinado los valores de dureza Vickers en diferentes zonas de las muestras. También se ha contextualizado históricamente las fábricas dentro del periodo donde tuvieron su actividad para poder dar explicación a los resultados obtenidos.

Tras el examen de microscopia óptica, microscopia metalográfica y las pruebas de dureza se han observado diferencias en los tipos de fundiciones de las muestras, y en consecuencia las diferencias en los procesos llevados a cabo en ambas fábricas.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Historia de las fundiciones de hierro y aceros hasta la edad media

No existe mucha información acerca de cuándo se produjo el descubrimiento de las fundiciones de hierro. Sin embargo, los primeros indicios sobre la utilización de este metal parten de algún resto hallado en la zona de Sumeria y Egipto del 4000 antes de Cristo.

Las técnicas de trabajo del hierro pudieron haberse originado en oriente próximo, posiblemente en Anatolia oriental, ya que se han descubierto herramientas elaboradas con este metal fechadas en 1800 a.C. [1-2]. Otros restos de herramientas se han hallado en el valle del Ganges (India) fechadas entre 1800 y 1200 a.C. [3]

Existen indicios de que en el Antiguo Egipto se trabajó con el hierro en algún momento entre los años 1100 y 650 a.C. Sin embargo, a pesar de haberse descubierto dichos indicios, no se ha demostrado con pruebas de que utilizaran hierro de sus minas para fundiciones en ningún periodo [4]. También existen indicios de fundiciones de hierro y trabajos siderúrgicos en África Occidental alrededor de 1200 a.C. [5-7]. Además se han encontrado restos antiguos de acero al carbono de hace 2000 años en el noroeste de Tanzania. Es decir, se podría indicar que las técnicas siderúrgicas se fueron desarrollando de forma independiente en varios lugares del mundo sin tener contacto entre sus civilizaciones [8] y en la mayoría de los casos son indicios, luego nada se puede asegurar con certeza.

Los primeros procesos siderúrgicos llevados a cabo en Eurasia y África realizaban la fundición en pequeños hornos troncocónicos, donde la temperatura no era lo suficientemente alta para que el hierro fundiese. Así se producía una masa blanda de hierro incandescente que se le podía dar forma forjándolo a martillazos. Los primeros hallazgos arqueológicos de esta técnica se han encontrado en Jordania (930 a.C.) [9].

Este hierro forjado se obtenía mediante una mezcla de hierro y escoria, con un pequeño porcentaje de carbono. Quitaban la escoria y oxidaban el carbono. Ello suponía que no era posible endurecerlo fácilmente al enfriarlo. Fue entonces cuando observaron que calentando la pieza de hierro forjado en un lecho de carbón vegetal, proporcionándole así carbono, y enfriándola en agua o aceite, su capa superficial se endurecía y se obtenía un producto de mayor dureza y con menor fragilidad. El

descubrimiento de añadir carbono al hierro (carburización) coincidió durante la transición del bronce al hierro, obteniéndose así productos con mejores propiedades que el bronce, el cuál fue siendo reemplazado [10].

En China el primer hierro que se utilizó procedía de meteoritos, habiéndose encontrado objetos de hierro forjado en el noroeste, cerca de Xinjiang, del siglo VIII a. C. El procedimiento era el mismo que el utilizado en Oriente Medio y Europa. Hacia el 550 a. C. consiguen obtener hierro colado a partir de la fusión del arrabio. Los chinos produjeron placas de acero con bajo porcentaje de carbono indirectamente del tratamiento del hierro fundido con diversos procesos de descarburación [11-12]. El mineral encontrado allí presentaba un alto contenido en fósforo, con lo que fundía a temperaturas menores que el de Europa y otros sitios. Por ello hace que se hable de hierro colado en dicha zona antes que en el resto del mundo.

No fue hasta el siglo XV cuando se introdujo en Europa por primera vez el hierro fundido, y fue utilizado como materia prima de herreros, pues no se conseguía la temperatura suficiente. Algunas de las primeras muestras de hierro colado se han encontrado en Suecia, en Lapphyttan y Vinarhyttan, del 1150 a 1350 [11-13].

2.2. Historia de las fundiciones de hierro y aceros en la edad media (1400-1850)

La producción en masa y el uso de hierro fundido en Europa de comenzó forma importante en el siglo XVIII en Inglaterra cuando A. Darby desarrolló un método de fundición de hierro con carbón coque por lo que aumento de forma importante la producción durante la revolución industrial [11, 14].

En el año 1810, un químico sueco, JJ Berzelius, intentó aislar el silicio por primera vez a partir de su óxido a una temperatura de 1500 °C por fusión de Si, C y Fe en un crisol sellado [15]. Cuatro años más tarde, el científico alemán Karsten K. llegó a la conclusión de que los diferentes tipos de hierro fundido dependen de la cantidad de carbono que hay en él [16].

2.2.1. Artillería

a) Introducción

La escasez del cobre y su alto precio hicieron recurrir al hierro colado para la fabricación de piezas de artillería. Pero para ello fue necesaria una buena elección de las minas del mineral y posteriormente fundir dicho mineral del modo correcto para conseguir piezas de calidad. Aunque según el metalúrgico y arqueólogo Pierre Clément Grignon (1723-1784) todas las minas producían hierro de buena calidad. Sin embargo, con iguales procedimientos de fundición, no era posible obtener fundiciones de hierro de la misma calidad ya que no siempre el horno tenía el mismo calor en su interior ni la misma cantidad de mineral, sin contar con los accidentes que se podrían ocasionar durante el trabajo.

Pero ello no quita para que gracias a los estudios realizados así como a la experiencia propia de ellos consiguiesen obtener fundiciones de calidad así como obtener el tipo de fundición que en cada caso necesitasen.

En el Tratado de Artillería escrito por Tomas de Morla en 1816, de Morla destaca que era posible clasificar el hierro bajo cuatro diferentes puntos de vista: colado y sin purificar; como régulo, es decir, purificado y separado de la mayor parte de las sustancias heterogéneas; como batido o forjado; y finalmente, como acero. De cualquiera de estos modos era considerado importante en la artillería y por lo tanto tenían la necesidad de conocer la calidad del mismo.

Se daba especial importancia al estado del horno de fundición e incluso a la extracción del hierro de la mina. Preparaban las menas según su especie y tomaban las preocupaciones necesarias para que fuese de buena calidad.

Las piezas de artillería de hierro colado eran las únicas de este metal que hasta entonces se habían usado pero tenían el defecto que rompían astillándose y no era fácil saber su duración. Aun así eran notablemente mejores que las anteriores de bronce.

b) Mineral de hierro

Antes de trabajar el mineral y descargarlo al horno realizaban ensayos para determinar la calidad de dicho mineral ya que existían muchas y distintas minas de donde procedían diferentes minerales de hierro. Generalmente utilizaban el ensayo por vía seca, el cuál consistía en calcinar el mineral para separar el azufre, o para atenuarlo, después se fundía el mineral mezclado con carbón y sales fundentes, como bórax, álcalis, vidrio molido y muriato de sosa, con el fin de separarle su ganga y desoxidarlo. El químico francés Guiton de Morveau realizaba la siguiente mezcla: 8 partes de vidrio, una de bórax calcinado y una y media de carbón. Posteriormente se formaba una nueva mezcla constituida de tres partes de la anterior con una de mineral de hierro y se fundían en un horno de forja dentro de un crisol embarrado con polvos de arcilla y carbón. El hierro metálico se precipitaba al fondo del crisol indicando la cantidad de hierro contenida en el mineral procedente de una mina en concreto. Este ensayo indicaba la cantidad de hierro obtenido, pero no su calidad ni sus aditivos.

En relación de si era quebradizo o no, se conocía fundiendo en un crisol embarrado y bien cubierto el metal del ensayo con una cuarta parte de hierro bueno y maleable. Entonces si el hierro era quebradizo después de ser enfriado indicaba que el mineral del cuál procedía daba un metal quebradizo en frío. En cambio si el hierro resultante se quebraba solo al martillo después de haberse hecho candente hasta ponerse blanco, el hierro del mineral solo sería quebradizo en caliente.

A la hora de mezclar los diversos tipos de minerales debían tener cuidado de prepararlos separadamente con el fin de mezclarlos después en proporciones acordes con los resultados adquiridos tras el análisis de sus calidades.

c) Hornos

La reducción de los minerales de hierro exigía que el fuego estuviera lo más activo posible, ya que sus partículas no se desunían sin un fuego vivo y tampoco adquirirían las propiedades metálicas deseadas. Era necesario que el mineral mezclado con el carbón recibiese el oxígeno necesario a medida que se van separando.

Para que el fuego estuviera vivo descubrieron la necesidad de aumentar la circulación de aire por medio de fuelles, barquines, trompas o ventiladores. La construcción del horno se realizaba con materiales como la piedra arenisca (“piedra de fuego”), la pizarra, entre otros. Su forma más ventajosa era la circular, pero por comodidad para el trabajo, se realizaban de forma elíptica. El uso más común en la construcción de los hornos era fabricarlos de modo que la cavidad que quede en el interior, tenga la figura de un obelisco (Figura 1). Se distinguen 4 partes importantes:

- La altura del crisol (partes A-B de figura).
- Cañón de fundición, también llamado hogar interno (partes B-C de la figura).
- Altura de los atalajes (partes C-F de la figura).
- Altura de la camisa (partes F-G de la figura).

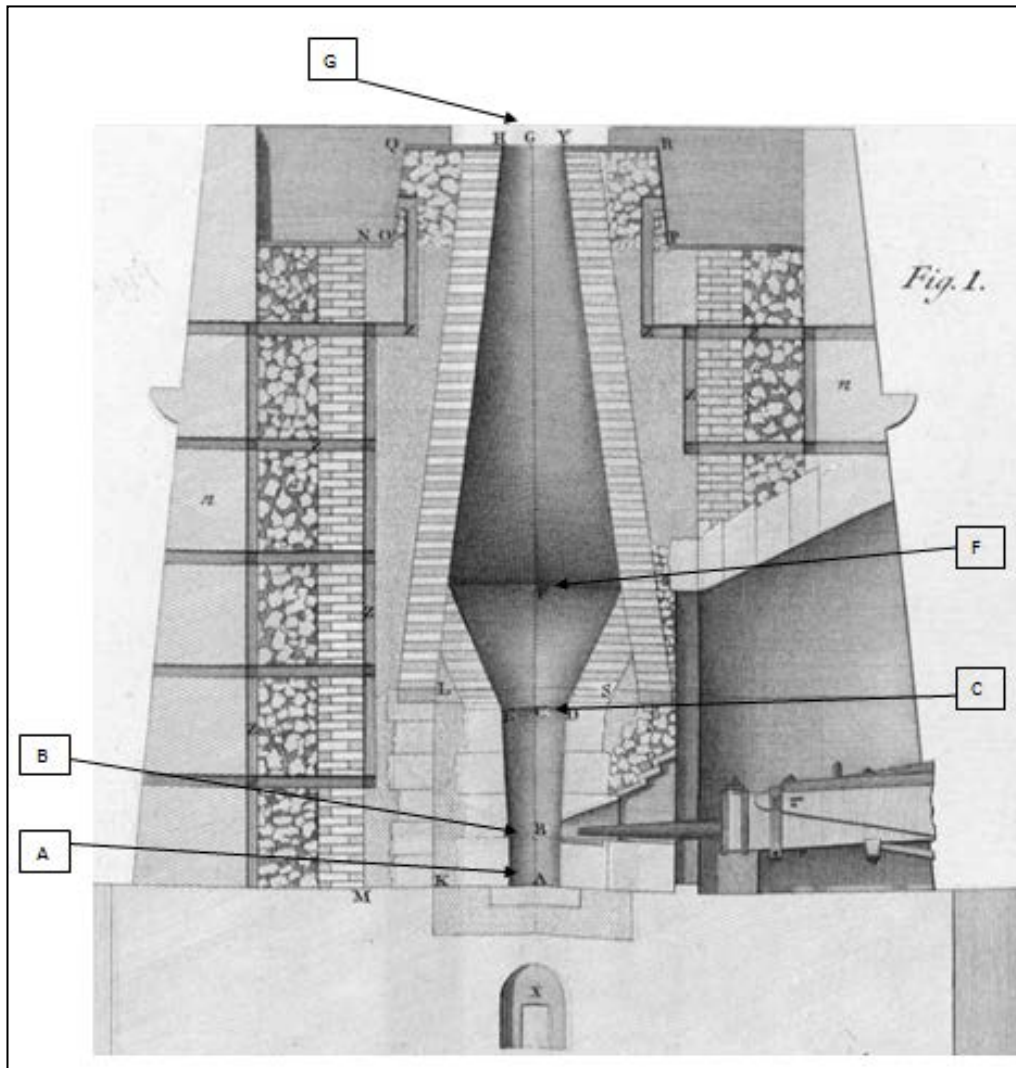


Figura 1. Plano del horno [10].

Construir los hornos muy elevados era muy ventajoso para que el material descendiera más lentamente y mejor dirigido y así poder dar mayor capacidad a los hogares internos aunque ello conllevara aumentar los fuelles (Figura 2) en magnitud o en número para suministrar la cantidad de aire necesaria.

Los fuelles debían estar colocados horizontalmente y dispuestos de tal modo que la corriente de aire fuese igual y continua, es decir, que la cantidad de aire fuese la misma y que no hubiera interrupciones en la corriente.

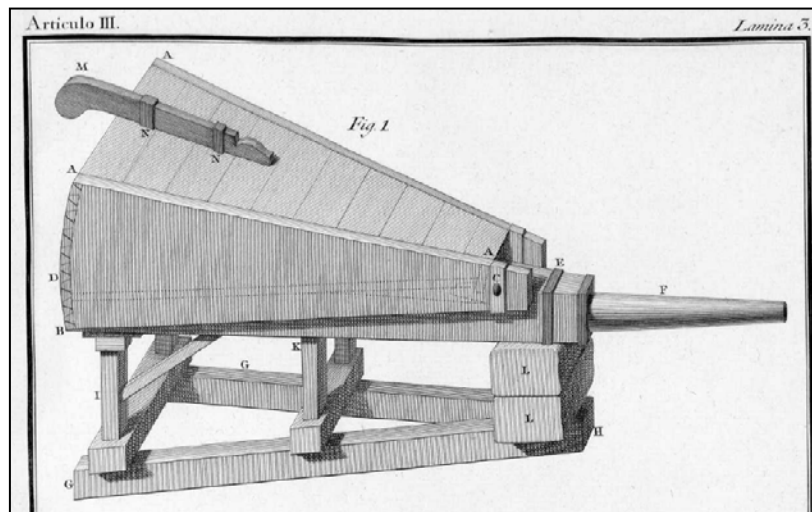


Figura 2. Plano de un fuelle y su sujeción [10].

Estos hornos debían estar sobre una bóveda (X en la Figura 3) y aislada de toda humedad.

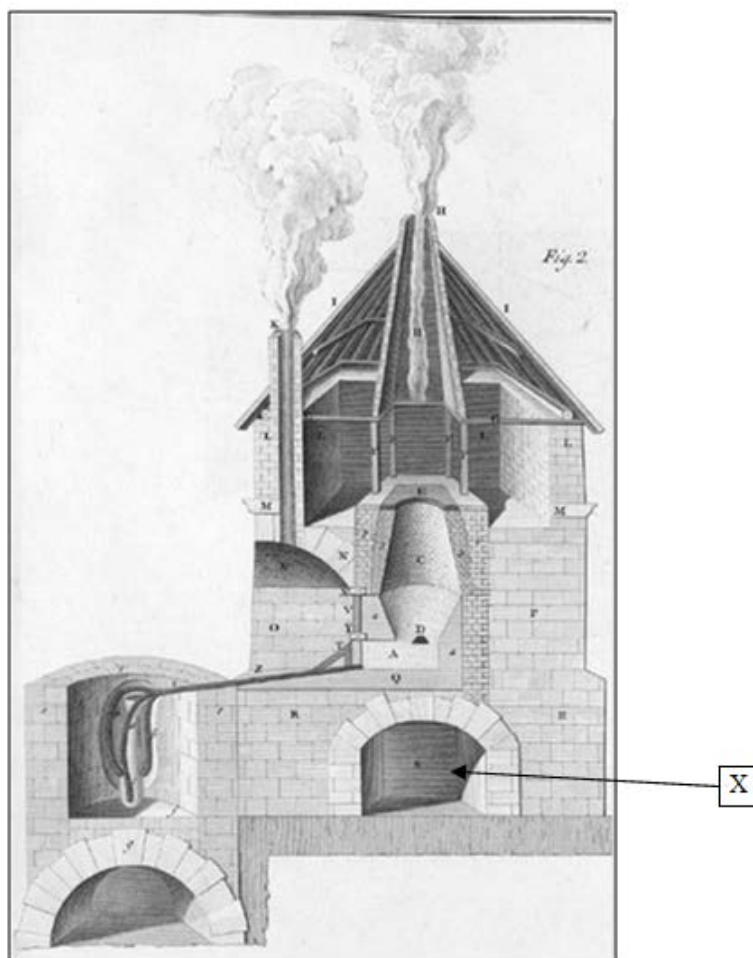


Figura 3. Plano de un horno completo [10].

d) Carbón

No todo el carbón era adecuado para el proceso de fundición. Tenían en cuenta si el carbón tenía demasiada humedad ya que no convenía; si tenía muchos tizos o se había requemado ya que no tenía suficiente carbono, o si fuese muy menudo ya que se apelotona al mineral y no dejaba circular el aire.

El resultado de las fundiciones no podía explicarse sin conocer el carbón utilizado en la horneada. El coque para ser bueno no debía tener nada o prácticamente nada de azufre en su composición y debía producir poca ceniza y tener mucho carbono. La presencia de azufre se distinguía por su llama azulada y un olor azufroso. La cantidad de ceniza se podía averiguar quemando una pequeña cantidad y pesando con exactitud el residuo, y finalmente la cantidad de carbono por inducción o bien haciéndola detonar con salitre bien puro.

e) Control del horno

La carga de un horno debía componerse de una determinada proporción, tanto el mineral como los fundentes, dependiendo de la cantidad y calidad del mineral. El carbón y el mineral se debían echar por la boca superior del horno en lechos alternados y a zonas específicas del horno, y lo mismo los fundentes y la arcilla. Ésta última se usaba para la conservación de las paredes del horno y de la tobera.

Cabe destacar que tenían controlado cuando un horno funcionaba de forma correcta ya que observaban señales tales como: el color de las escorias, el efecto del aire en la circulación de las mismas, la forma y color de las llamas tanto en la boca superior como en la inferior, el ruido producido en el interior del horno así como un espesamiento y oscurecimiento de las escorias, las cuál probaba la vitrificación de un poco de hierro y la obligación de aumentar la cantidad de mineral.

Se podría señalar que el análisis de las escorias tenía gran importancia a la hora de conocer no solo el funcionamiento del horno sino también la calidad del mineral y del carbón.

f) Tipos de fundición

La fundición blanca era la peor porque estaba cargada de impurezas siendo varias las causas que contribuían a ello:

1. Por una sobrecarga del horno de mineral en relación al calor que hay en él. Ello era debido a una construcción excesivamente grande de la zona de carga del mineral, a la debilidad de los fuelles, a la mala calidad del carbón o al haberse humedecido éste en el almacén.
2. Cuando el fundidor no estaba debidamente realizado para hacer bajar las cargas suavemente.
3. Cuando el cuerpo del horno forma ángulos en donde se acumulan las materias hasta formar masas que al final precipitan en el baño.
4. Debido a la antigüedad del horno, se iba produciendo un ensanchamiento debido al uso y no podría sostener el equilibrio de la columna de las materias de las cuáles se carga.

La fundición gris salía del horno más fluida y de mejor calidad que la fundición blanca. Este hierro colado resultante era apropiado para toda especie de obra con cierto volumen gracias a su solidez. Conocían la posibilidad de transformar la fundición gris en blanca (más dura y quebradiza) introduciendo la colada en un molde frío, húmedo y enfriarla rápidamente.

La fundición gris se obtenía por una justa proporción del mineral, fundentes, correctivos y calor de donde resulta la separación de las materias heterogéneas que se vitrifican, y una fusión exacta de las partes metálicas.

Había por lo general dos especies de fundiciones grises: la gris “cenicienta” y otra mucho más oscura, tirando a negra.

g) Piezas de artillería y municiones de fundición

Tanto los hornos como las calderas no podían tener más que una determinada capacidad porque haciéndolas muy grandes se enfriaría el baño. Por ello, creían indispensable hacer dos hornos para fabricar las municiones de mayor calibre y que trabajasen de forma paralela y al mismo ritmo para llenar los moldes. El principal cuidado que debían tener era que la fundición fuese gris.

Utilizaban máquinas para barrenar y torneear como utilizaban anteriormente con las piezas de bronce. Vieron que a pesar de ser la fundición piezas más duras, la capa superficial se volvía más quebradiza debido al temple. Por lo que veían aconsejable desechar dicha capa.

Era necesario que el hierro fundido fuese de buena calidad para que las bolas de cañón no se rompiesen en el interior y que al golpear contra cuerpos duros tuvieran el efecto deseado.

Si los centros de las bolas y de gravedad no coincidían era necesaria gran fuerza para penetrar a largas distancias y ello no convenía. Otro problema en la elaboración de artillería era que no todos los proyectiles tuvieran mismo tamaño y peso. Eso producía que los distintos proyectiles no llevaran la misma trayectoria y no golpearan en el mismo

objetivo. Para contrarrestar estos defectos era necesario que los moldes fuesen los más perfectos posible y que el reconocimiento se lleve a cabo con cuidado.

Los calibres y los pesos medios que debían tener según las últimas órdenes superiores las municiones se presentan en la siguiente figura:

<i>Tabla de las dimensiones y pesos de las municiones de los calibres de ordenanza.</i>				
	Bombas de á 14 pulg.	Bombas de á 10 pulg.	Granad. de á 7. pulg.	Granadas de mano.
	<i>pul.lin.p.un.</i>	<i>pul.lin.p.un.</i>	<i>pul.lin.p.un.</i>	<i>pul.lin.p.un.</i>
Diametro este- rior-----	13. 10. 0.	1. 10. 0.	6. 10. 0.	3. 2. 1.
Espesor de me- tales-----	1. 9. 0.	1. 4. 4.	1. 10. 0.	0. 5. 3.
Id. por el culo- te -----	2. 6. 4.	1. 10. 2.	1. 4. 4.	0. 5. 3.
Abertura de la boca-----	1. 6. 8.	1. 1. 0.	1. 3. 2.	0. 8. 0. ² / ₇
Id. inferior de la misma----	1. 6. 6.	1. 2. 0.	0. 10. 6.	0. 6. 4. ¹ / ₇
Peso. libras.	157.	66.	22.	2.
Balas. de á 24.	De á 16.	De á 12.	De á 8.	De á 4.
Diam.	5. 5. 5. ¹ / ₇	4. 3. 10. ³ / ₇	3. 9. 3. ³ / ₇	3. 0. 0.
Peso.lib	25. ¹ / ₂	17.	13.	9. ¹ / ₂

Figura 4. Calibres de bolas de cañón y granadas.

h) Acero

Denominaban al acero como hierro bien desoxidado y lo conseguían combinando el hierro con una pequeña porción de carbono. Lo diferenciaban de hierro por su grano que es más grueso y más brillante, por ser más quebradizo y por la mayor dureza y elasticidad. Es más pesado y más susceptible de ser maquinado.

Distinguían tres tipos de acero:

- Natural, acero de fusión o acero de Alemania: se obtenía mediante la fundición del hierro gris con arcilla y carbón. En ocasiones se utilizaban minas de hematites por la parte de manganeso con las que están mezcladas.

- Acero de cementación o artificial: era un hierro forjado recocido. Se escogía hierro forjado de la mejor calidad y se ponían en una caja del mismo metal o en un crisol llenando sus huecos con polvo de carbón u otras materias carbonosas y se procedía a un recocido teniendo en cuenta que no se quemara el carbón. Poseía grano más uniforme, era más susceptible de pulimiento, más duro y más quebradizo que el anterior.
- Acero fundido: es el más fino de los tres y se destinaba para la fabricación de instrumentos más delicado. Se fundía el acero natural, el de cementación y el hierro afinado consiguiendo un acero homogéneo en todas sus partes, exento de impurezas y susceptible de más completo pulimiento. La fusión se llevaba a cabo con vidrio hecho con dos partes de tierra silíceo y una de “álcali”.

Una de las principales propiedades que observaron del acero era que una vez enrojecido y sumergido repentinamente en agua fría (temple) adquiría una dureza muy buena pero al mismo tiempo era muy quebradizo pero poseían unas propiedades interesantes según les interesaba.

2.2.2. Arquitectura

Las columnas construidas de fundición fueron los principales elementos de la primera fase de la arquitectura que utilizaba el metal como elemento de construcción. Se emplearon primero para sustituir las vigas de los tejados construidos en los talleres textiles anteriormente realizados de madera, ya que veían necesario tener el menor número de columnas para tener mayor espacio para las máquinas. Ello permitía también una circulación más fluida del personal con menos obstáculos [17]. Se puede afirmar que las columnas de fundición nacieron de una necesidad industrial.

El primer puente colgante construido con piezas de hierro fundidas con 30 metros de longitud fue el inglés de Coalbrookdale en 1779. Fue realizado en la legendaria fundición de los Darby [18].

Fue a partir de 1796 cuando empezó a tener gran participación el metal en la arquitectura. Fue en ese mismo año cuando se construyó el primer puente viga de

piezas de fundición. Fue el acueducto de Longdon-Upon-Tern en Inglaterra. También los tejados de fundición del Theatre-Francais, en París, por Victor Louis, y en 1811 la cúpula de hierro, cobre y cristal de la Halle aux Bles de París [18].

El uso artístico más importante de las columnas de fundición vino de parte del arquitecto inglés John Nash construyendo el Royal Pavilion en Brighton (1816-1818). Sin embargo, no sólo Nash utilizó columnas de fundición por todas partes sino que su uso fue importante en grandes salones formando parte de la decoración [19].

2.3. Historia de las fundiciones de hierro y aceros de la actualidad (1850-Actualidad)

Durante el siglo XIX se desarrollaron muchas innovaciones técnicas y mejoras en los materiales, incluida la fusión continua; mejoras en los hornos (tales como mejoras en los sopladores y dispositivos vertedores); el análisis microscópico de metales incluyendo el proceso de metalografía, desarrollado por HC Sorby en 1863; equipos de moldeo; y muchas otras herramientas que se utilizan comúnmente en talleres y fábricas modernas [20-21]. En 1837, una máquina de moldeo de confianza se introdujo en el mercado, y los sopladores mecánicos comerciales entraron en el mercado a partir de mediados de ese mismo siglo.

Todas estas mejoras dieron como resultado que el uso de la fundición de hierro aumentará significativamente durante ese siglo [22].

Un claro ejemplo es la fundición Essen Krupp que en 1851 perfeccionó un cañón de acero fabricado en una sola pieza. Esta misma empresa desarrolló la fabricación de ruedas de acero sin soldar para la construcción del ferrocarril y con ello obtuvo grandes beneficios.

Debido al variado uso que se le puede dar tanto al acero como las fundiciones se han usado desde armamento militar, pasando por productos ferroviarios hasta piezas dentales realizadas en acero inoxidable.

El metal, tanto fundiciones y posteriormente el acero y el aluminio, han tenido un papel de gran importancia en la renovación de las formas arquitectónicas provocando una concepción totalmente nueva de la construcción.

Los soportes de fundición mantuvieron su éxito en arquitectura hasta alrededor de 1880. Fue entonces cuando en Chicago apareció la primera estructura de acero.

Fue en 1855 cuando Bessemer inventó el convertidor que lleva su nombre y que hizo posible la producción industrial del acero, fundido en lingotes, de buena calidad y con poco coste a partir del arrabio. Su principio más importante es la retirada de impurezas del hierro mediante la oxidación producida por la inyección de aire en el hierro fundido. La oxidación causa la elevación de la temperatura de la masa de hierro y lo mantiene fundido y estable.

Cabe destacar como construcciones realizadas a base de fundición de hierro, por ejemplo, “The Crystal Palace” construido de hierro fundido y la “Torre Eiffel” de hierro pudelado. La facilidad con que la fundición puede ser moldeada hizo que se extendiera su uso: de las columnas de la fábrica a las columnas de la iglesia, de los arcos de los puentes a los utensilios de cocina, de las estatuas de arte en el salón burgués a las piezas de las máquinas. Marcó una época siendo símbolo mismo de la civilización del metal y de la perversión del gusto, utilizándose materiales de fundición y acero hasta hoy en la actualidad.



Figura 5. Puente de Isabel II (“Puente de Triana”) inaugurado en 1852

realizado con piezas de fundición [18].

En la actualidad los procesos de fundición tienen la misma base teórica que hasta ahora. Sin embargo, las fundiciones que se llevan a cabo se utilizan diferentes métodos para la obtención de objetos de fundición ya que la tecnología existente actualmente es más variada, sin embargo, se sigue utilizando procesos como la cera perdida o tecnologías como los hornos de crisol o los convertidores Bessemer para la producción de acero como se han hecho hasta ahora.

La mejora de las técnicas permite obtener productos con mejores acabados utilizando procesos como los siguientes:

- El desbaste del metal excedente de la fundición.
- La limpieza de la superficie.
- Tratamiento térmico para mejorar sus propiedades.
- Un posterior mecanizado para lograr tolerancias estrechas en ciertas partes de la pieza.

2.4. Contextualización y evolución histórica de las Reales Fábricas de Orbaiceta y Eugi

2.4.1. Política industrial Borbónica

Las empresas industriales del Estado fueron en auge como fruto de la política industrial llevada a cabo por los Borbones, entre las que se encuentran las reales fábricas. Éstas fueron creadas para mejorar la calidad, introducir nuevas industrias, nuevas tecnologías, etc.

Uno de los campos de actuación preferente de esta política industrial borbónica fue la industria militar y precisamente en el siglo XVIII fue cuando se creó la red de empresas públicas militares (arsenales y fábricas de armamento). Su titularidad se dividió en dos áreas bien delimitadas de la administración: por un lado, la responsabilidad de suministrar pertrechos de guerra (piezas, pólvora, explosivos, armas portátiles, etc.) recayó en el cuerpo de artillería; mientras que la política de reconstrucción naval estuvo en manos del cuerpo de marina y dio lugar a la creación de los tres grandes astilleros Cartagena, El Ferrol y La Carraca (Cádiz), así como la revitalización de algunos astilleros ya existentes, como el de Guarnizo (Santander) [23].

Por lo que se refiere a las industrias de armamento, el Estado imprimió un gran impulso a la fabricación de cañones y municiones de artillería. Se modernizaron y ampliaron las Reales Fundiciones de Bronces de Sevilla y Barcelona y se estatalizaron las más importantes empresas privadas de fabricación de cañones y municiones de hierro colado: la de Liérganes y La Cavada (Santander) en 1769, y la de Eugi (Navarra), en 1766.

En este año se produce una importante novedad en el establecimiento de las reales fundiciones españolas, que a partir de este momento se construyen lejos de las ciudades y próximas a las minas, bosques y ríos, que les proporcionaban las materias primas y los recursos energéticos necesarios para el proceso de producción. El primer ejemplo de real fundición establecido con estos nuevos criterios es la Real Fábrica de Municiones de Hierro de Eugi [24]

Además, se establecieron cuatro nuevas fundiciones estatales de municiones de artillería: la de San Sebastián de la Muga (Gerona) en 1771, la de Ximena de la Frontera (Cádiz) en 1777, la de Orbaiceta (Navarra) en 1784 y la de Trubia (Asturias) en 1794.

Con esta frenética actividad, los ilustrados aspiraron a alcanzar el afianzamiento del desarrollo económico, difusión tecnológica y prestigio exterior de la política borbónica. El balance no pudo ser más negativo: dependencia total de las arcas del Tesoro, costes elevados, dirección ineficaz, factor estratégico negativo y muy pocas oportunidades de mercado [24].

Es importante anotar que el lazo de unión entre la fundición de Sargadelos y el Estado surge precisamente de la deplorable ubicación de las fábricas de armas. En 1683 ya había sido paralizada la fábrica de Eugi por la irrupción francesa sobre Fuenterrabía. Con posterioridad y durante la guerra con Francia de 1793 a 1795 fueron invadidas la de Orbaiceta y el horno de San Sebastián de la Muga, al mismo tiempo que la producción armera (concentrada en la cuenca del río Deva) suspendió la manufactura de los fusiles. Con la guerra de la Independencia se paralizó la producción en Trubia y Orbaiceta.

El crecimiento de las necesidades bélicas y las deficiencias existentes en el abastecimiento provocan la conversión de la antigua empresa de “potes” de Sargadelos en fundición privada de municiones, convirtiéndose en la principal proveedora del Estado en 1794 [23].

2.4.2. Breve historia de la ferrería en Navarra

En Navarra se tiene constancia de una importante actividad “ferrera” ya desde la Edad Media, tradición que se traduce en la fabricación de material bélico desde las primeras labores en la ferrería de Eugi (1420), y fundición de piezas en Pamplona (1529). Eugi y la capital navarra eran las bases de la industria militar española debido a la riqueza de minerales, abundancia de agua y de bosques densamente poblados.

Eugi contaba con una larga tradición en la producción de armamento que se remontaba a los inicios del siglo XV, fabricándose cascos y armaduras. Fue adquirida por la Corona en 1536 para producir municiones [25].

En 1784, ante los problemas que plantea el establecimiento de Eugi, se valora la creación de una nueva fábrica en Orbaiceta, zona de tradición siderúrgica y con excelentes condiciones, ya que reunía los elementos necesarios en la tecnología ferrera de esos siglos: madera, mineral de hierro y agua. En 1432, Blanca de Navarra había concedido permiso para la instalación y explotación de una ferrería, con el fin de aprovechar los bosques del Irati y las ricas minas de hierro. En el siglo XVIII seguía en funcionamiento en manos de dos nobles franceses, el conde de Ornano y el vizconde de Echauz [25].

La valoración que se hizo para la apertura de las nuevas instalaciones industriales mostraba una capacidad para abastecer la munición de artillería durante casi un siglo.

En 1784 el Estado compra la antigua ferrería, el valle cedió el aprovechamiento de los montes, y se funda el conjunto industrial por real orden de Carlos III de 27 de octubre, según idea o proyecto del conde Lacy, inspector general del Real Cuerpo de Artillería, para sustituir la fundición de Eugi, que a causa del gran consumo de carbones de sus hornos sufría un estrangulamiento productivo por el agotamiento de la masa forestal más próxima [25]

Las directrices de la política española pusieron en serias dificultades al territorio peninsular, cuyas consecuencias se dejaron sentir de manera particular en la continuidad de la producción de Orbaiceta. El cambio que supuso la revolución francesa para las relaciones francoespañolas hizo comprender a la Administración madrileña la equivocación que había cometido al elegir ese emplazamiento (Gallego, 1982, p. 35).

2.4.3. Reales Fábricas de armas y municiones de Eugi y Orbaiceta.

La Real Fábrica de Armas de Orbaiceta se encuentra en el valle de Aézcoa, término municipal de Orbaiceta, en pleno pirineo navarro, a cuatro kilómetros del mojón 212, en la línea fronteriza entre Francia y España.

La creación de las reales fábricas de municiones de hierro de Eugi y Orbaiceta representa el paso de una industria rural de tipo tradicional al nuevo modelo económico y concepto espacial que representa la Real Fábrica y la población industrial [25].

El establecimiento de Orbaiceta sigue un planteamiento semejante al de la fábrica de Eugi, que había constituido el primer ejemplo de complejo cuyo espacio industrial se organiza en diferentes pabellones, situados según la función desempeñada en el proceso de producción, con el fin de obtener una máxima eficacia en el desarrollo de las operaciones que se debían realizar en su interior, planteándose una rigurosa separación entre la zona propiamente industrial y la de servicios [25].

El pueblo de Eugi se encuentra en el Valle de Esteribar, junto al embalse que lleva su nombre, al norte de la provincia de Navarra. Desde el siglo XV siempre se ha caracterizado por contar con una larga tradición en la producción de utensilios y armamento de hierro [25]. La primera instalación dedicada exclusivamente a extraer de ciertos minerales el hierro en dicho emplazamiento data de principios de dicho siglo. Estaba situada en el monte Basasu, se la conoció con el nombre de Orrerarri. Dicha instalación o “ferrería” se dedicaba en un principio a la elaboración de todo tipo de utensilios para la vida en los pueblos. El emplazamiento de dicha ferrería pudo ser el origen de la Real Fábrica de municiones de Eugi

a) Orbaiceta

El proceso de construcción de la fábrica de Orbaiceta, creada en 1784, se desarrolla en dos fases: una primera entre 1785 y 1789 y un segundo entre 1789 y 1794.

En noviembre de 1788 se estaba trabajando en la oficina de los hornos, habiéndose construido ya el primero de ellos, una carbonera llena con 16.000 cargas de carbón, la cerrajería y su almacén para modelos, la carpintería, una casa para operarios, la refinería, el almacén de efectos, la oficina de limpia de municiones, los dos canales cercanos a la oficina de hornos y un depósito de menas. También se habían preparado

un prado para producir la hierba necesaria para las ánimas de las bombas, una borda para recoger y custodiar el heno, y el camino de los minerales de Arrullandieta.

En diciembre de ese mismo año, el establecimiento está produciendo municiones de guerra, aunque se continúan con las obras [25].

Enfrente de la refinería estaban los almacenes de acopio de tierras y arenas, y junto a estos, una oficina con horno de fundición para experimentos de calidad y conocimiento de las menas. Enfrente de la oficina principal se construye un gran muro para situar en ese nivel un depósito de menas [25].

Un informe redactado en 1789 recoge la futura construcción de dos nuevos hornos de fundición para “surtir de municiones a los ejércitos de América”. En estos años se estaba estudiando la posibilidad de un proyecto para comunicar la fábrica de Orbaiceta con el río Bidasoa, pasando por las inmediaciones de la de Eugi, para poder conducir las municiones de ambas fábricas a Fuenterrabía [25].

Hacia 1790 la producción de munición artillera nacional (balas para cañones, bombas para morteros y granadas para obuses) se realizaba fundamentalmente en el complejo fabril de Eugi y Orbaiceta, que por sus características, capacidad de producción y tradición eran consideradas “la verdadera joya del Cuerpo de Artillería”.

Todos estos establecimientos ubicados en lugares apartados, poco poblados, con malos accesos y clima lluvioso, estaban además próximos a la frontera, produciéndose en los diferentes conflictos bélicos de finales del siglo XVIII y siglo XIX la agresión de sus instalaciones y la consiguiente suspensión de actividades [23].

En enero de 1794 se ordena la puesta en funcionamiento de los nuevos hornos contruidos en las fábricas de Eugi y Orbaiceta para aumentar la producción de municiones necesarias para la guerra.

El establecimiento de Orbaiceta fue invadido por las tropas de la Convención en octubre de 1794, provocándose un incendio en las instalaciones que acabó destruyéndolas en su totalidad [25].

La paralización de las actividades en la fábrica de Orbaiceta duró seis años, hasta que en 1800 las necesidades de material de guerra imponen la conveniencia de restablecer el funcionamiento de los establecimientos navarros con el fin de remediar “las pocas existencias de municiones de hierro colado que se notan en las plazas y arsenales del Reino”. Se insiste en la funcionalidad y austeridad con que se debían

reconstruir, olvidando la magnificencia y solidez que antes tenían [23]. Es reconstruida entre 1800 y 1805.

En 1807 se tenía previsto instalar los últimos avances técnicos (un nuevo tipo de máquina para barrenar cañones susceptible de ser movida por vapor o fuerza hidráulica), pero la invasión francesa de 1808 y la muerte del marqués de Sargadelos acabaron con cualquier posibilidad. Como ya ocurriera a finales del siglo XVIII, la fábrica vuelve a ser ocupada por los franceses, que incluso refuerzan su capacidad de producción, estableciendo una oficina de martinets y levantando dos edificios colaterales al palacio para habitaciones, aunque estos quedaron sin concluir por la precipitada retirada con motivo de la batalla de Vitoria. Los franceses cerraron las entradas con tapias “aspilleradas y rastrillos” [25].

La consecuencia lógica fue la “suspensión de todas las faenas de la fábrica, de los minerales y los montes con que se alimentaba, el saqueo y la destrucción de todos los enseres y utensilios, y de cuanto en ella y en su habitación propia tenía el asentista”. [23].

En 1825, desde la Dirección de Artillería, consiguen del ministro de la Guerra las órdenes pertinentes para reconstruirla, comenzando las obras en 1828. Tres años después comienza la fábrica a funcionar de nuevo, subsistiendo hasta que fue ocupada en 1833 por los carlistas.

Este gran establecimiento industrial fue motivo de atracción para los ejércitos en las guerras y se convirtió en un reducto defensivo de gran resonancia en la primera guerra carlista. En 1843 se inician las obras de rehabilitación. Antes de que mediara el siglo XIX se habían hecho casi unánimes los dictámenes sobre el fracaso de la empresa. Volvió a funcionar en 1844, después de ser rehabilitada [25].

En la década de los sesenta la fábrica recupera el ritmo perdido, en parte por el cambio en la administración de los montes (pasó del Ministerio de Fomento a la Dirección General de Propiedades y Derechos del Estado) y también por haber pasado Orbaiceta a proveer a las fábricas de Trubia y Oviedo desde mayo de 1868.

En enero de ese mismo año se produce un incendio que destruye buena parte de los edificios, y aunque son rehabilitados inmediatamente, un año de reparaciones rompe el ritmo de producción.

El final de la fábrica se inscribe en la séptima década del siglo XIX. La hegemonía de Trubia en el norte peninsular y el avance del carbón de coque frente al

vegetal dan pie al languidecimiento de este controvertido e importante establecimiento industrial.

El real decreto de 8 de febrero de 1873, por el que Amadeo I “reestructura” o disuelve el cuerpo de Artillería, será el que acabe también con Orbaiceta, quedando ya desde ese momento sin dirección y condenada definitivamente a su cierre, “pues ni el decreto restablecedor del cuerpo, firmado por Castelar en 1873, ni los nuevos rumbos tomados por el Ejército con la Restauración alfonsina bastaron para devolver la vida a unas instalaciones poco rentables y sin capacidad de competencia ante el reto tecnológico de la industrialización en España”.

Según Aurora Rabanal, Orbaiceta cierra definitivamente como fábrica de armas en 1873, aunque cinco años después se pone otra vez en marcha pero esta vez para producir mayoritariamente lingotes [25].

Un nuevo real decreto de 13 de enero de 1882 decide el cierre definitivo de Orbaiceta, que se produce en 1884, ya que al peligro de las invasiones se había ido sumando el coste elevado de los transportes, derivados de su lejana localización [25].

b) Eugi

En el siglo XVI la ferrería establecida en el XV fue adquirida por la Corona para la fabricación de municiones y a mediados de este siglo recibía la denominación de “Herrería Real” y posteriormente con el nombre de “Armería Real”. Ya desde principios del siglo XVII se plantea un posible traslado de la producción por el coste que conllevaba el transporte, materiales y útiles, así como el abastecimiento de los operarios obligando por ello a aumentar el precio del producto. Finalmente se llevó a cabo en 1637 a Tolosa. A finales de este siglo es puesta en funcionamiento reconstruyendo sus instalaciones gracias al Marqués de Monterreal [25].

Ya en el siglo XVIII, durante la Guerra de Sucesión y ante el peligro de entrada de enemigos por Pamplona se ponen los hornos fuera de servicio.

Un informe sobre estas instalaciones destacaba que la ferrería contaba con dos establecimientos: el “de abajo” y el “de arriba”. El primero de ellos albergaba dos hornos en muy mal estado y “una casa de muy buena cantería con martinete” y el segundo se encontraba próximos a “hayales soberbios” para la realización del carbón

necesario y cerca de yacimientos de Legarchulo y Asperro ricos en minerales de hierro. [25].

A principios de mes de enero de 1766, Francisco Javier de Clairac, Capitán del Real Cuerpo de Artillería, informa de haber reconocido los dos establecimientos existentes en el lugar. Levantó planos de la antigua fábrica y están pendientes de ejecución los de la “nueva”. Para ello era necesario el levantamiento de edificaciones para albergar a los operarios españoles y franceses antes del comienzo de las obras de la nueva fábrica [25].

A principio de febrero se remiten “por el Conde de Rostaing y el Capitán Don Francisco Clairac, al Sr. Conde de Gazola, el plano y condiciones de la nueva casa de laborantes que debe construirse, como igualmente la contratas de cantería y carpintería”. Rostaing decidió elegir el establecimiento “de arriba” para la instalación de la nueva fábrica ya que esa zona era rica en mineral de hierro [25].

La construcción de la fábrica tiene varios periodos destacados. El primero de ellos desde la incorporación del lugar a la Corona y donde comienzan los primeros proyectos de las obras (1766-1769). Una vez construidos los primeros edificios (un primer y más tarde un segundo horno, una pequeña carbonera, adecuación de una pequeño cobertizo como refinería, etc). El segundo transcurre entre 1770 y 1772 donde se elaboran los nuevos proyectos como una segunda carbonera y la capilla. En el tercer periodo se lleva cabo la construcción de la nueva carbonera y se redactan los proyectos para el transporte fluvial de las municiones producidas así como diferentes obras realizas.

El 23 de febrero se realiza el acto de “la entrega de las fábricas de Eugi”, cuyas construcciones de los dos establecimientos: en la parte “de arriba” y en la parte “de abajo” se tasan en 55.637 reales de plata, coincidiendo con la finalización del plano de la nueva fábrica [25].

En la primavera de 1766 se va a trabajar en el establecimiento “de arriba”, levantándose diferentes puentes de madera, arreglando caminos, acarreando piedra para las obras, y comenzando la construcción de la “Casa Nueva” y de una carbonera, al tiempo que se descubren nuevas minas [25]. Finalmente, el 5 de julio, se celebra una misa y se bendice el nuevo y primer horno de fundición de la Real Fábrica, poniéndolo posteriormente en funcionamiento. Dicho horno recibió el nombre de Santa Bárbara. Dos días antes del anterior acontecimiento se había llevado a cabo la cesión a la Corona

por parte de los Marqueses de Monterreal y Andía, cediendo así a finales de septiembre incluso la “iglesia, casa, oficinas, montes, prados minerales, y demás derechos” [25].

A finales de este año se proyecta la construcción de un segundo horno de fundición [25].

A principios de 1767, se encuentran trabajando unas doscientas personas, y se ve necesario la creación de los empleos juez, cirujano y capellán para “la asistencia de los operarios e individuos” [25].

En 1768 y al haberse puesto en marcha el establecimiento del segundo horno, se había doblado el trabajo y el número de operarios, luego era necesario unas mejores oficinas que las existentes, para que “las operaciones se ejecuten con orden, y sin interrupción, de que resultará el mejor servicio y mayor economía”. La proyectada “moldería o refinería” es considerada “absolutamente necesaria” ya que se encontraba en una antigua caballeriza y no era posible realizar el trabajo ni seguro ni con las prestaciones necesarias para que el producto final sea de calidad.

En el presupuesto también incluía la construcción de una “oficina para dos fraguas”, provista de una rueda y un “canal que cogerá el agua que dejan las ruedas de los hornos”. Se proyectaba a continuación un patio abierto con dos cobertizos: uno para dar un mayor ensanche a la refinería y tener un espacio para repuesto de tierras y el otro para ejecutar de forma cómoda el reconocimiento de las municiones elaboradas. Se incluía una obra en el próximo año para alargar la carbonera y se continuaban con las obras en el camino que unían la nueva fábrica hasta Zubiri para continuar su transporte hasta Pamplona de la producción, además de diferentes estancias dentro de la propia fábrica (caballerizas, casetas, etc.) [25].

Ya en la primavera de 1769 comienza funcionar el segundo horno recibiendo el nombre de Santiago [25].

A principios de 1770, y debido al funcionamiento del segundo horno, se proyecta y presupuesta la construcción de una segunda carbonera. Su estructura se define de tal forma, que desde la llegada del carbón vegetal a la fábrica hasta su descarga en la chimenea del horno, se consiga con una máxima coordinación arquitectónica aprovechando los desniveles del abrupto terreno [25].

En verano de 1771, se observa un especial deterioro en la capilla de la fábrica. Por lo que Francisco Javier de Clairac envía para su aprobación un proyecto para renovar dicho establecimiento.

A principios de 1777, Francisco Javier de Clairac calcula el presupuesto para la construcción de una nueva carbonera, proyectada ya anteriormente y definiendo forma, modo y materiales de construcción de dicha edificación.

En el verano de este mismo año, se va finalizando el canal de piedra “que conduce el agua a las ruedas que mueven sus máquinas”, así como la reedificación de las “camisas” y “crisoles” de los dos hornos de fundición (Santa Bárbara y Santiago).

Desde la primavera de 1777 se comenzó a estudiar la posibilidad de realizar la conducción de las municiones producidas en la Real Fábrica de Eugi por vía fluvial hasta la plaza de Pamplona [25]. Dicho proyecto fue finalmente rechazado por complejo y caro. Así que se creó un camino que enlazaba la fábrica de armas de Orbaiceta con la de Eugi, y continuaba desde aquí hasta Irurita, donde el material se embarcaba en gabarras que seguían el cauce del Bidasoa hasta el Cantábrico.

En octubre de 1794, la Guerra de la Convención trajo a estas tierras las tropas de la Francia revolucionaria. Tras una dura batalla, más de 200 muertos y 700 prisioneros, la fábrica de Eugi fue desmantelada. También la de Orbaiceta sufrió daños. Pero así como ésta reanudó su actividad al finalizar la guerra, la de Eugi ya nunca recuperó totalmente su producción. Un informe redactado en 1843 constataba su estado ruinoso y fue abandonada definitivamente.

Capítulo 3

Fabricación de las bolas de cañón

3.1. Introducción

3.1.1. Fundiciones de hierro. Fundamentos, tipos y aplicaciones

a) Aleaciones hierro-carbono

La aleación binaria más importante en los metales es el hierro-carbono. La clasificación de las aleaciones férreas según el contenido en carbono se dividen principalmente en tres grandes grupos [26]:

- Hierro dulce cuando contiene menos del 0,008 % en peso de C.
- Acero cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C mayor del 0,008 y menor del 2,11 % en peso.
- Fundición cuando la aleación Fe-C tiene un contenido en C superior al 2,11 %.

b) Diagrama de fases Fe-C

En la Figura 6 se representa el diagrama de fases del Fe-Fe₃C para altos contenidos de hierro. En él se representa los diferentes estados de dicha aleación en función del porcentaje en peso de carbono y la temperatura. El hierro sufre cambios estructurales con la temperatura antes de fundir. Estos cambios se pueden observar en el eje vertical del diagrama de fases para el hierro puro. El otro eje de la Figura 6 sólo llega al 6,70 % en peso de C, concentración que coincide con el compuesto intermedio puro Fe₃C conocido como carburo de hierro o cementita. La parte entre el 6,70 % de C y el 100 % de C (grafito puro) no se muestra ya que no es importante desde el punto de vista tecnológico [26].

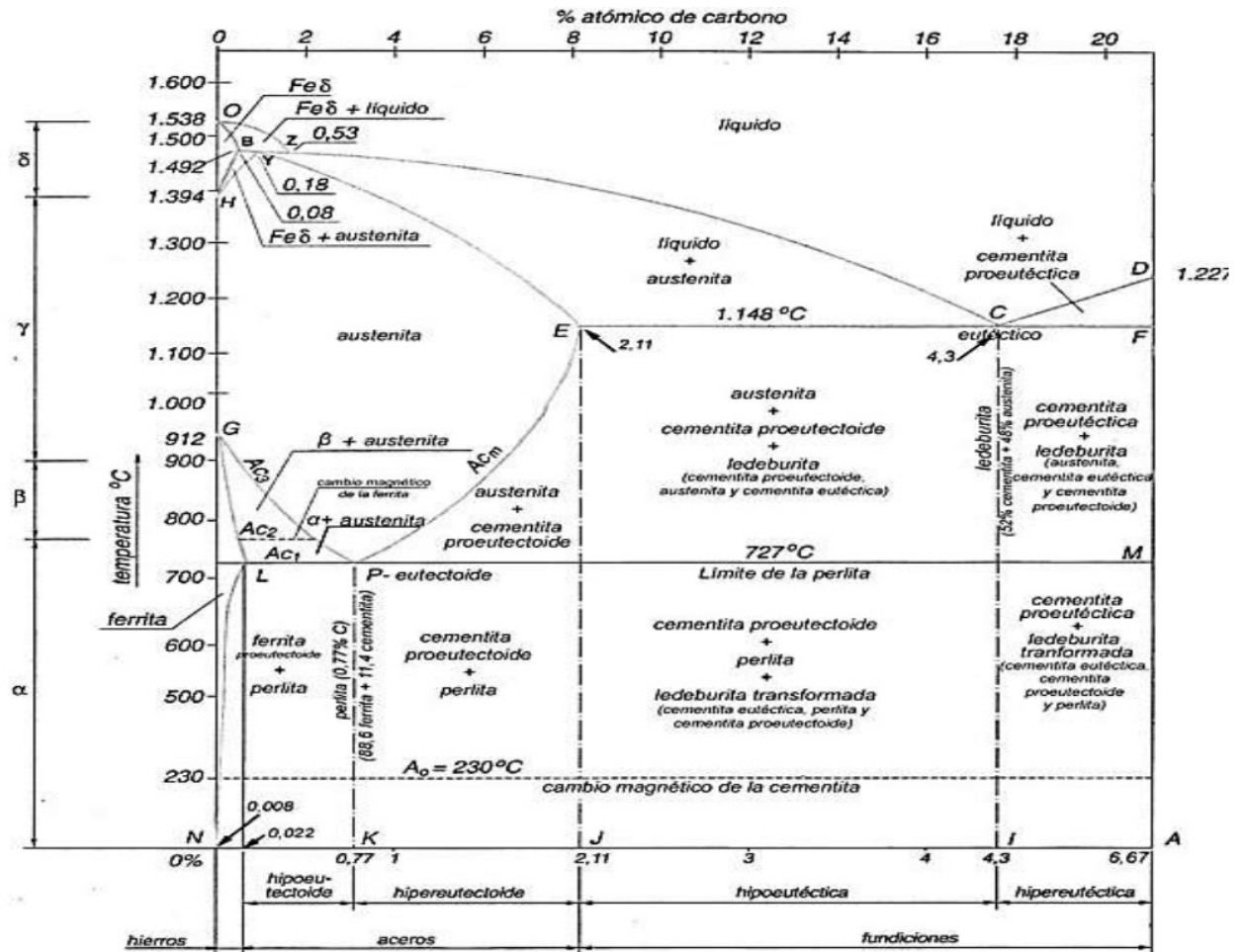


Figura 6. Diagrama de fases Fe-Fe₃C.

La forma estable del hierro puro a temperatura ambiente es la ferrita o hierro alfa (Fe- α) cuya estructura es cúbica centrada en el cuerpo o interior, CCI (Figura 7). A 912 °C la ferrita sufre una transformación polimórfica a austenita o hierro gamma (Fe- γ) cuya estructura es cúbica centrada en las caras, CCC (Figura 7) siendo solo estable a temperaturas superiores a 727 °C. La austenita se transforma a otra fase CCI a 1394 °C que se conoce como ferrita- δ (Fe- δ), la cual funde a 1538 °C [26].

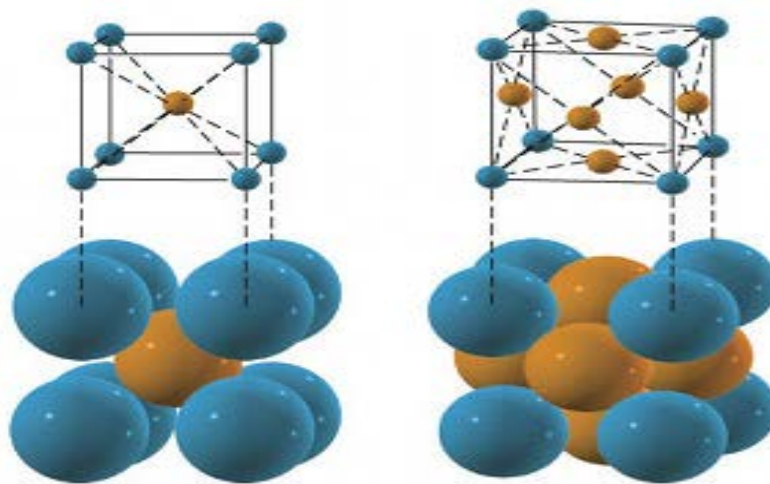


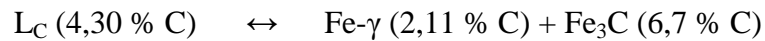
Figura 7. Izquierda: cúbica centrada en el cuerpo o interior. Derecha: cúbica centrada en las caras.

El carbono es un soluto intersticial en el hierro y forma disoluciones sólidas con la ferrita (α y δ) y con la austenita (γ). La ferrita tiene una estructura CCI y en los intersticios se puede situar muy poco carbono, un máximo de 0,022 % a 727 °C. Aunque la proporción es muy baja, el carbono afecta mucho a las propiedades mecánicas de la ferrita. Ésta fase es relativamente blanda, ferromagnética por debajo de 768 °C, y de densidad 7,88 g/cm³. La austenita (Fe- γ) de estructura CCC tiene una solubilidad máxima de carbono del 2,11 % a 1148 °C. Solubilidad aproximadamente 100 veces superior a la de la ferrita. Las transformaciones de fase de la austenita son muy importantes en los tratamientos térmicos de los aceros como se verá más adelante. La ferrita- δ solo se diferencia de la ferrita alfa en el tramo de temperatura donde existe. Al ser sólo estable a altas temperaturas no tiene interés técnico [26].

La cementita es dura y frágil, y su presencia aumenta la resistencia de las aleaciones hierro-carbono. Al ser ésta un componente inestable, si se calienta entre 650 y 700 °C, se descompone para dar Fe- α y grafito [26].

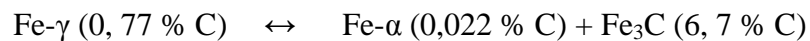
En la Figura 6 se pueden observar regiones bifásicas y varios puntos característicos:

- El punto eutéctico ($C_C = 4,30$ % en peso de C, y $T_C = 1148$ °C). La reacción eutéctica es:



En esta reacción un líquido de composición eutéctica solidifica para dar dos fases sólidas de austenita y cementita. El posterior enfriamiento de estas fases produce transformaciones de fases adicionales.

- El punto eutectoide ($C_p = 0,77 \%$ en peso de C, y $T_p = 727\text{ }^{\circ}\text{C}$). La reacción eutectoide se puede representar como:



3.1.2. Fundiciones. Clasificación y microestructura

a) Clasificación de las fundiciones

Se denominan fundiciones a una extensa familia de materiales féreos cuya característica común es que terminen su solidificación con la reacción eutéctica del diagrama de hierro-carbono. De acuerdo con este diagrama son aleaciones con un contenido en carbono mayor que 2,11%, aunque también debe tenerse en cuenta que la presencia de elementos de aleación modifica la máxima solubilidad de carbono, por lo que algunas fundiciones aleadas podrían tener menos de 2,11% de carbono.

En función del contenido en peso de carbono, las fundiciones se pueden clasificar en diferentes grupos [27]:

- Fundiciones eutécticas, cuando el contenido en carbono es del 4,3 % en peso.
- Fundiciones hipoeutécticas cuando el contenido en carbono es menor del 4,3 % en peso.
- Fundiciones hipereutécticas cuando el contenido en carbono es mayor al 4,3 %

en peso.

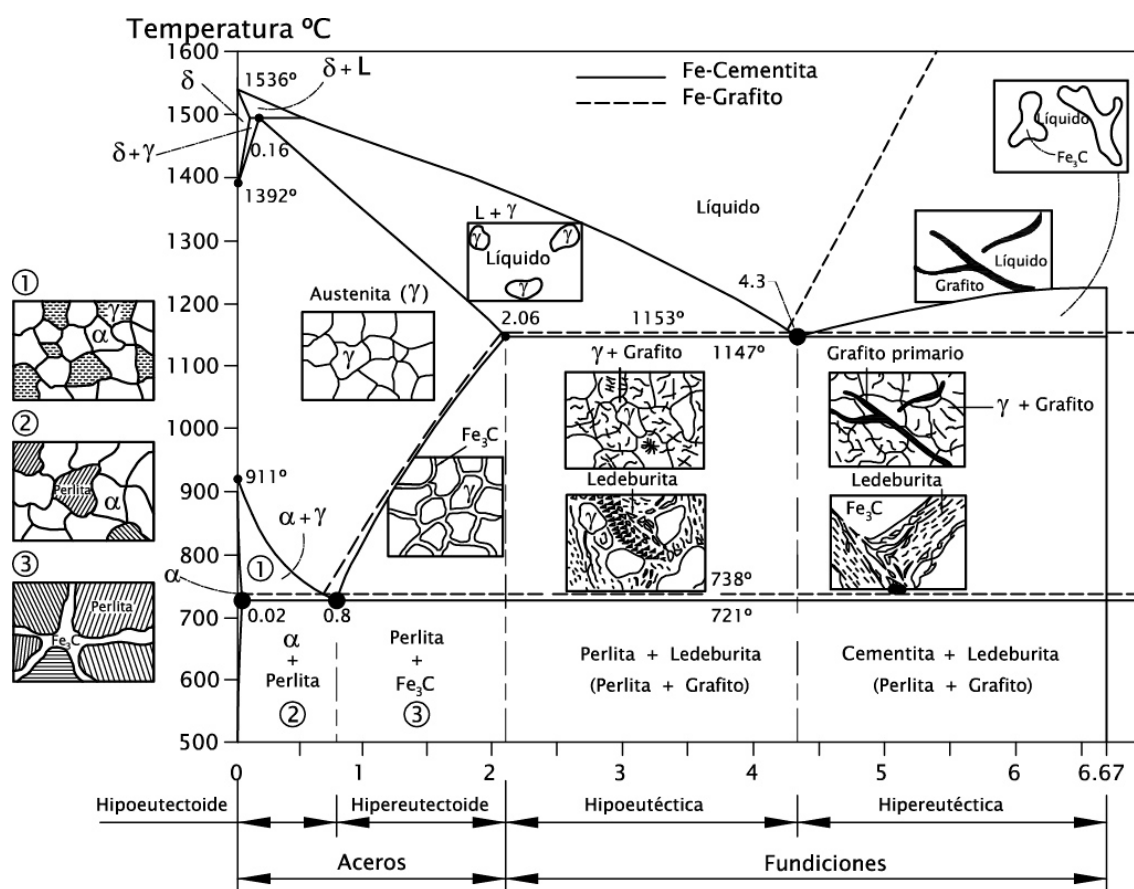


Figura 8. Diagrama Fe-C metaestable Fe-Cementita (líneas continuas) y diagrama estable Fe-Grafito (líneas discontinuas).

En el diagrama de fases Fe-C (Figura 8) se puede observar dos diagramas: el diagrama metaestable hierro (ferrita- α o austenita) + cementita (líneas continuas), teniendo en cuenta que la cementita es una fase inestable, y el diagrama estable hierro + grafito (líneas discontinuas) [28]. Una fundición puede seguir un camino u otro en función de su composición química y de la velocidad de enfriamiento utilizada.

Las fundiciones se clasifican principalmente por el estado en que se encuentra el carbono. Por ello puede dar lugar a cementita o grafito. Al ser la cementita un elemento inestable, ésta puede descomponerse en ferrita y grafito. Dicho proceso se denomina grafitización. La Tabla 1 muestra los principales elementos que favorecen este proceso (elementos con potencial gratificante positivo) de una fundición y por lo tanto favorecen

la aparición del carbono en forma de grafito y también los elementos que favorecen la aparición del carbono en forma de carburos de hierro [28].

Potencial grafitizante positivo (ordenados en sentido decreciente)	Potencial grafitizante negativo (ordenados en sentido decreciente)
Carbono Estaño Fósforo Silicio Aluminio Cobre Níquel	Vanadio Molibdeno Cromo Manganeso

Tabla 1.Elementos según potencial grafitizante.

Por otro lado, la velocidad de enfriamiento también influye de manera importante en el estado de aparición del carbono: lo enfriamientos lentos favorecen la formación de grafito, mientras que, por el contrario, los enfriamientos más rápidos favorecen la formación de carburos [28].

Cuando la fundición sigue el camino metaestable la fase rica en carbono del constituyente eutéctico es cementita, mientras que cuando sigue el camino estable el eutéctico es grafito [28]. De esta forma, según el diagrama que sigan, se puede clasificar los principales tipos de fundiciones:

- Fundiciones blancas (diagrama metaestable).
- Fundiciones grises (diagrama estable).
- Fundiciones atruchadas (siguen ambos diagramas, pudiéndose formar tanto cementita como grafito). En un enfriamiento posterior a la solidificación, la austenita puede transformarse en perlita siguiendo así el diagrama metaestable o ferrita + grafito siguiendo el diagrama estable.

El siguiente esquema muestra la obtención de las diferentes familias de fundiciones:

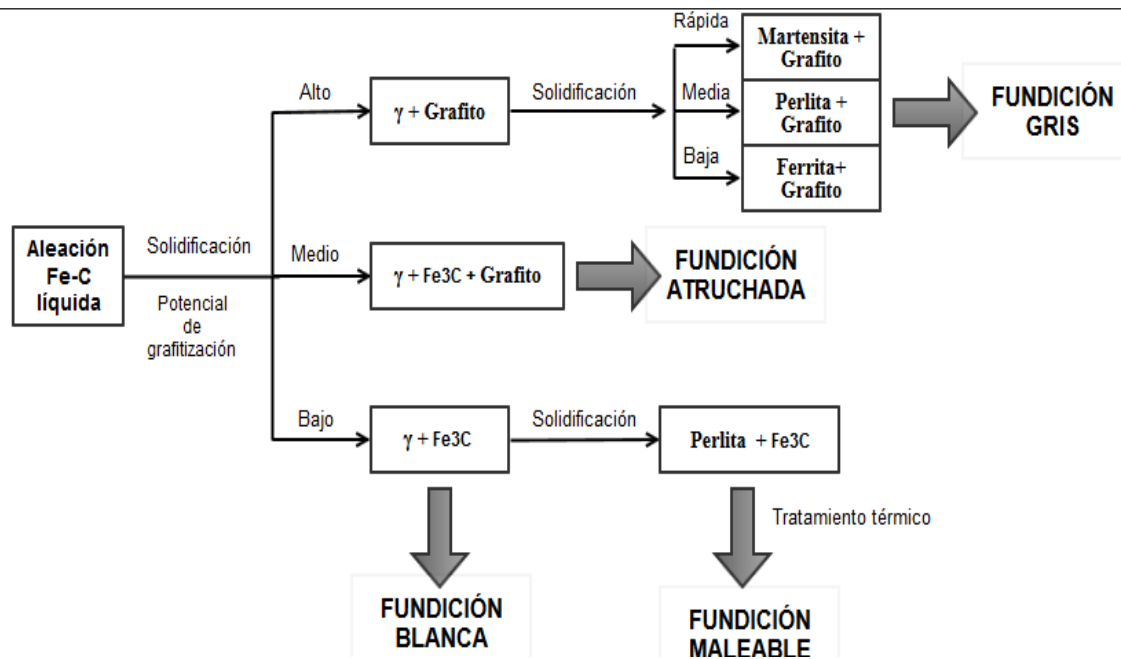


Figura 9. Diferentes familias de fundiciones.

Aparte de clasificar las fundiciones según el camino seguido en el diagrama de la Figura 8 existen otros criterios no menos importantes que se han ido utilizando [29]. Históricamente la primera clasificación de las fundiciones estaba basada en su fractura obteniendo así dos clases de fundiciones:

- Fundición blanca, cuya fractura blanca era debida a los carburos presentes en ella.
- Fundición gris, cuya fractura gris era debido al grafito presente en dicha fundición.

Con la llegada de la metalografía y el estudio de las fundiciones, fue posible la clasificación basada en las características de la microestructura [29]:

- Forma del grafito: grafito laminar, grafito esferoidal (nodular), grafito compacto y grafito templado.
- Matriz: ferrítica, austenítica, martensítica y bainítica (austemeperezada)

Otra clasificación divide a las fundiciones en cuatro tipos básicos:

- Fundición blanca
- Fundición gris
- Fundición dúctil
- Fundición maleable

La fundición dúctil es una fundición gris que se trata térmicamente antes de ser colada con el objetivo de obtener nódulos de grafito en vez de grafito laminar.

En cambio la fundición maleable se obtiene aprovechando la inestabilidad de la cementita en una fundición blanca, la cual se trata térmicamente (recocido), y se descompone esa cementita formando grafito.

Aparte de la anterior clasificación existen en la actualidad fundiciones más específicas que se muestran en la Tabla 2, clasificándolas según su nombre comercial y presenta para cada tipo de fundición cual es la fase rica en carbono, la matriz de la cual está compuesta y el color de su fractura.

Nombre comercial	Fase rica en carbono	Matriz	Fractura
Fundición gris	Grafito laminar	Perlita	Gris
Fundición dúctil	Grafito esferoidal	Ferrita, perlita, austenita	Plata gris
Fundición de grafito compacto	Grafito compacto (vermicular)	Ferrita, perlita	Gris
Fundición blanca	Fe_3C	Perlita, martensita	Blanca
Fundición atruchada	Grafito laminar + Fe_3C	Perlita	Atruchada
Fundición maleable	Grafito recocido	Ferrita, perlita	Plata gris
Fundición dúctil austemperizada	Grafito esferoidal	Bainita	Plata gris

Tabla 2. Clasificación comercial de las fundiciones de hierro [29].

b) Fundiciones blanca, gris y dúctil

1. Fundición blanca

Tal y como se muestra en la Figura 10, las fundiciones blancas terminan la solidificación a 1147°C con la transformación eutéctica.

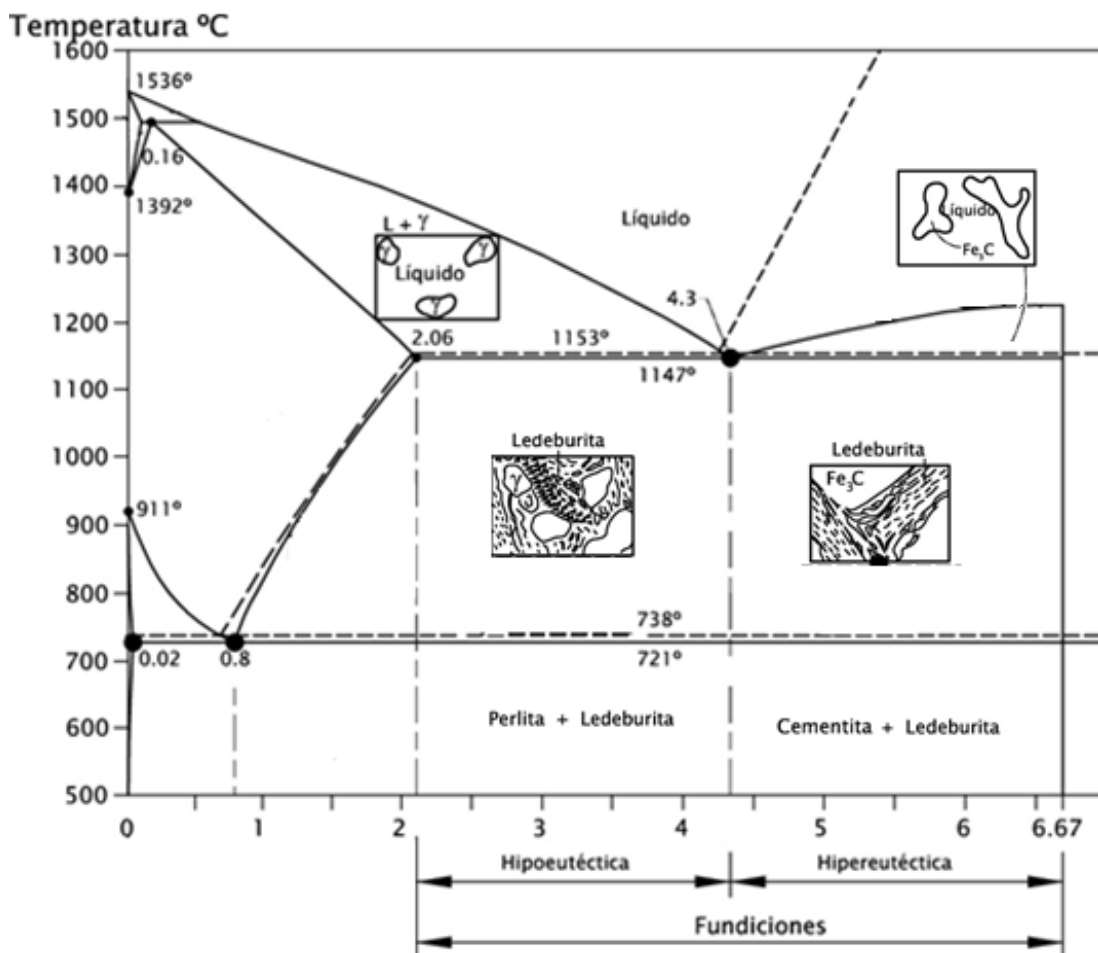


Figura 10. Diagrama metaestable (continuas) Fe-C.

El componente eutéctico que forma el constituyente matriz de estas fundiciones recibe el nombre de ledeburita (Figura 10). Debido a la elevada proporción de cementita en la ledeburita (48%) se trata de un constituyente muy frágil y duro. Por esta razón el máximo interés a nivel industrial se encuentra en las composiciones hipoeutécticas ($2,1 < \%C < 4,3$) [27].

Sin embargo, estas fundiciones no solo contienen carbono en su composición sino que es posible la presencia de otros componentes. Normalmente contienen parte de

silicio en su composición, del 0,8 al 1,7 % (Figura 11). En esta misma figura puede verse la combinación de contenidos en carbono y silicio que saturan la austenita ($\%C + 1/6\%Si = 2,0$), es decir, la austenita no es capaz de albergar más carbono y éste precipita en grafito libre. Ésta combinación define la posición del punto eutéctico ($\%C + 1/3\%Si = 4,3$).

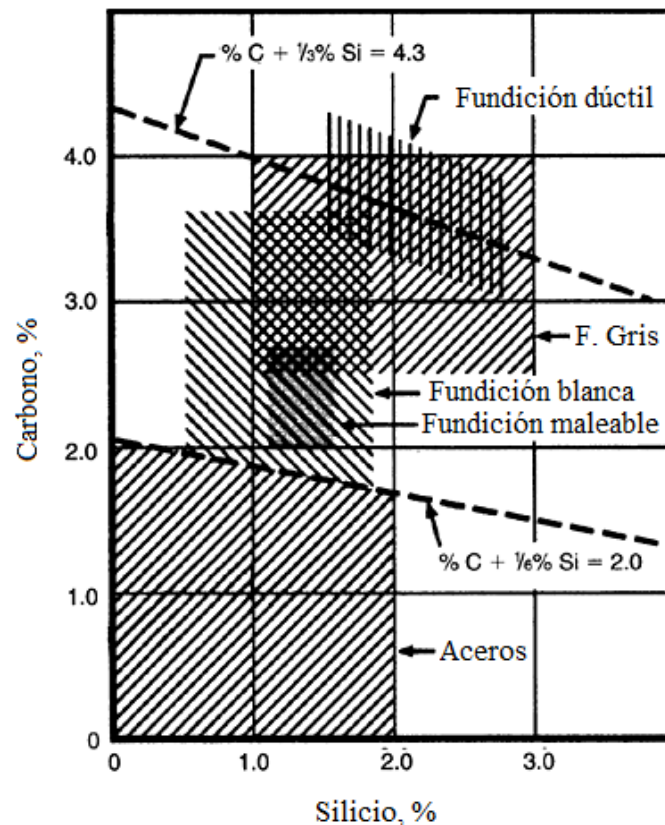


Figura 11. Tipos de fundiciones teniendo en cuenta el contenido en carbono y silicio [28].

En el análisis de las fundiciones se suele utilizar el concepto de carbono equivalente (CE) con el fin de determinar cuál es la situación de una fundición cualquiera en relación al punto eutéctico del diagrama Fe-Fe₃C. El carbono equivalente se calcula a partir del contenido en carbono de la fundición modificado por el porcentaje de silicio [29]:

$$CE = \% C + \frac{\% Si}{3}$$

Sin embargo, hay otros componentes que pueden ser incluidos en el cálculo del CE. Éste es el caso del fósforo, que en cantidades importantes en la composición de la fundición, influye en el carbono equivalente:

$$CE = \% C + \frac{\% Si}{3} + \frac{\% P}{3}$$

Así, una fundición con 3,2 % C, 2 % Si y 0,4 % P tiene un CE igual a 4 %, de modo que será hipoeutéctica. En cambio una fundición con el mismo contenido de carbono y silicio pero con 1,3 % P, su CE es 4,3 % y tendrá justo la composición eutéctica [29].

Por todo ello se podrá estudiar mejor la solidificación y las transformaciones en estado sólido de las fundiciones blancas sobre un diagrama Fe-Fe₃C modificado por la presencia del silicio. La Figura 12 muestra el diagrama ternario Fe-Fe₃C-Si correspondiente a un 2 % de silicio [29].

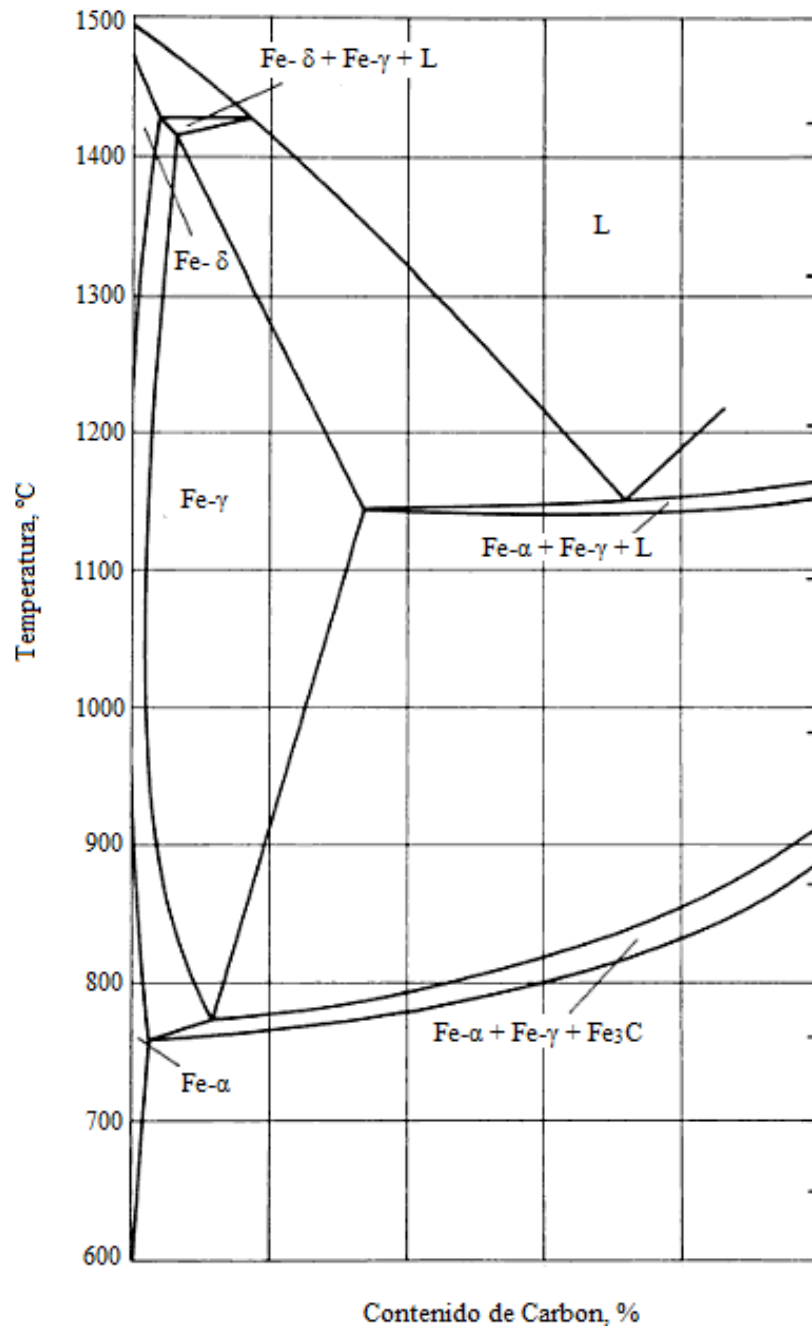


Figura 12. Fragmento del diagrama Fe-C modificado con 2% de silicio [29].

Al enfriar una aleación hipoeutéctica desde el estado líquido (por ejemplo 2,5 % C – 2 % Si en el diagrama de la Figura 12), primero se formará austenita y posteriormente la solidificación termina por reacción eutéctica (ledeburita: austenita + cementita). Al continuar el enfriamiento, la austenita va perdiendo carbono. Por último la austenita eutectoide termina transformándose en perlita. De este modo, la microestructura final de cualquier fundición blanca hipoeutéctica constará de perlita

rodeada por el constituyente eutéctico o ledeburita. Ésta estará constituida por una fase matriz de cementita con regiones dispersas de perlita en su interior [27].

Por ello se estará hablando de productos duros con una dureza aproximadamente de 350 HB y resistentes al desgaste, pero muy frágiles y difíciles de mecanizar. Sin embargo, estas fundiciones poseen buena colabilidad ya que funden a una temperatura de 400°C.

2. Fundición gris

Este tipo de fundiciones solidifica siguiendo el diagrama estable Fe-C, por ello el carbono aparece en forma de grafito (Figura 13).

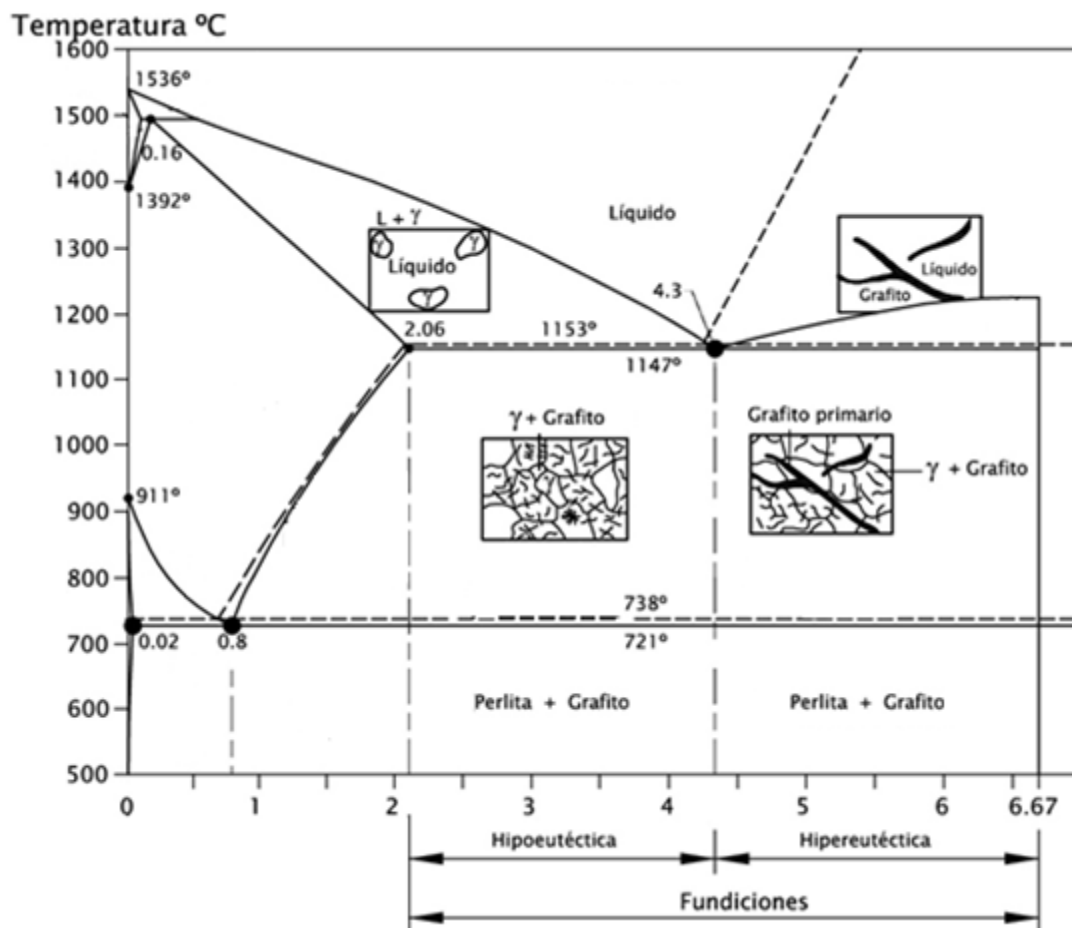


Figura 13. Diagrama estable (líneas discontinuas) Fe-C

Esta aparición de grafito es debida a la inestabilidad de la cementita que dependiendo de ciertas circunstancias y condiciones provoca la aparición de este

constituyente. Como ya se había indicado antes para favorecer la aparición de grafito es necesario que la fundición posea un alto potencial grafitizante (normalmente alto contenido en silicio) o que su enfriamiento haya sido relativamente lento. Por esta razón todas las fundiciones grises tienen contenidos en silicio entre el 1 y el 3,8%, de modo que las transformaciones de estos productos pueden seguirse mejor sobre el diagrama hierro-carbono estable modificado por la presencia de un porcentaje de silicio, que se muestra en la Figura 12. Este diagrama también muestra que en virtud de la pequeña proporción de grafito en la eutéctica (menor del 3% en peso), la fase matriz de solidificación de las fundiciones grises es siempre la austenita [29].

Al enfriar una aleación hipoeutéctica desde el estado líquido, primero se formará austenita y posteriormente la solidificación termina por reacción eutéctica con austenita y grafito. Al continuar el enfriamiento, la austenita va perdiendo carbono. Por último la austenita eutectoide termina transformándose en perlita. De este modo, la microestructura final de cualquier fundición gris hipoeutéctica constará de perlita y grafito [27]. Ésta estará constituida por una fase matriz de perlita con grafito.

Hay tres factores principales que dictan las propiedades de las fundiciones grises [29]:

- La presencia de carburos
- La forma y distribución del grafito.
- La microestructura de la fase matriz.

Presencia de carburos

Una misma fundición, dependiendo de sus condiciones de enfriamiento, puede solidificar como fundición blanca o como fundición gris. Para idénticas condiciones de refrigeración (por ejemplo, moldeo en coquilla y enfriamiento al aire), la velocidad de enfriamiento será más lenta cuanto mayor sea el tamaño de la pieza o, mejor, cuanto mayor sea su módulo másico (volumen/área superficial). De este modo si la velocidad de enfriamiento es muy rápida se formará fundición blanca (con carburos), que se convierte progresivamente en gris conforme disminuye la velocidad de enfriamiento empleada, pasando por una microestructura intermedia de fundición atruchada (coexisten grafito y carburos). La fase matriz de la fundición gris a temperatura

ambiente, que se forma por transformación de la austenita en el enfriamiento, evolucionará también desde perlita hasta ferrita conforme la velocidad de enfriamiento disminuye. Por otro lado, definida una determinada velocidad de enfriamiento, el potencial grafitizante de la fundición, que depende de su composición química, debe ser suficiente para que todo el carbono aparezca en forma grafito.

Forma y distribución del grafito

Las diferentes morfologías del grafito se muestran en la Figura 14. El grafito de las fundiciones grises aparece habitualmente en forma de láminas (grafito laminar tipo A). Este tipo de grafito suele estar asociado a un óptimo de las propiedades mecánicas de la fundición. Es el que conviene para la fabricación de piezas para maquinaria y es el que se obtiene y se venía obteniendo desde muy antiguo en los cubilotes, trabajando sin precauciones especiales.

Cuando la solidificación tiene lugar de una manera más rápida se forma el grafito tipo B o en forma de rosetas. Aparece con porcentajes de silicio y, sobre todo de carbono elevados.

El grafito tipo C, caracterizado por unas láminas muy grandes y groseras, es el que aparece en las fundiciones hipereutécticas. Este grafito se desarrolla libremente en el interior del líquido, sin obstáculos para su crecimiento, y proporciona láminas rectas cuyo espesor supera al que presentará el grafito eutéctico cuando llegue a formarse.

La morfología del grafito tipo D ocurre en fundiciones hipoeutécticas o eutécticas enfriadas gran velocidad: es el grafito puntual.

Por último, el grafito tipo E, caracterizado por tener unas láminas muy finas y orientadas, es la morfología que aparece en las fundiciones muy hipoeutécticas.

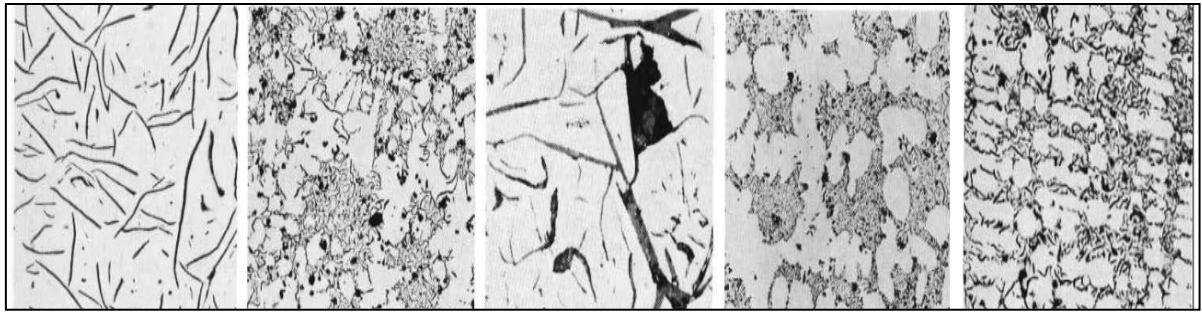


Figura 14. Tipos de grafito (A: distribución uniforme, orientación al azar; B: agrupación en rosetas; C: láminas superpuestas; D: segregación interdendrítica, orientación al azar; E: segregación interdendrítica, orientación preferencial).

No solamente la forma del grafito es importante, sino también su tamaño y proporción, ya que ambos factores influyen directamente en las propiedades mecánicas. Tal y como puede verse en la Figura 15, al aumentar la longitud de las escamas de grafito, la resistencia a tracción descende.

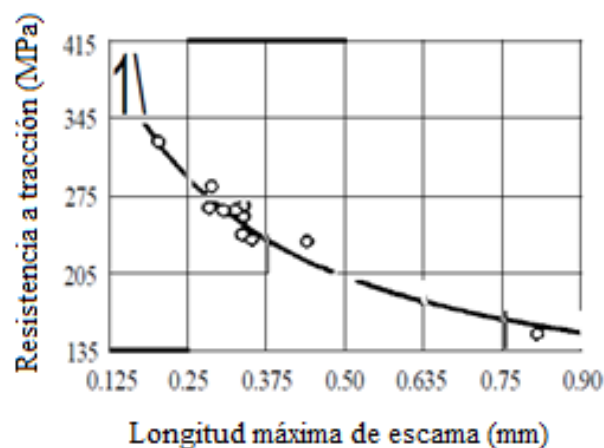


Figura 15. Influencia del tamaño del grafito [29].

Microestructura de la fase matriz

La fase matriz puede tener principalmente tres tipos de microestructura: ferrita, cementita y perlita [28].

- Ferrita

Es una fase blanda de bajo contenido en carbono. Presenta baja resistencia a la tracción pero alta ductilidad. Su dureza es del orden de 95 HV, posee una resistencia a la tracción de aproximadamente 300 MPa y tiene un alargamiento del 40 %. Su formación se puede promover por medio de grafitizantes tales como el silicio y por una lenta velocidad de enfriamiento.

- Cementita

Denominada también carburo de hierro, es un compuesto duro y frágil. Su formación está favorecida por una rápida velocidad de enfriamiento. Los hierros con bajo carbono equivalente, particularmente aquellos con bajo contenido de silicio, son propensos a contener cementita. Su dureza es del orden de 1000 HV, siendo el componente más duro del diagrama metaestable, lo cual implica que es muy frágil. Cristalográficamente se presenta en celdas ortorrómicas, es un material magnético por debajo de los 210 °C y tiene un punto de fusión indeterminable ya que cuando se llega a 1227 °C, éste se descompone y no funde.

- Perlita

Es el producto de una transformación eutectoide y, en el hierro gris, consiste en láminas intercaladas de ferrita y cementita. Ésta posee mayor dureza y resistencia a la tracción que la ferrita pero su ductilidad es más baja. La dureza y la resistencia a la tracción asociada a la perlita dependen principalmente del espaciado interlaminar entre la ferrita y la cementita. Los valores más altos corresponden a la perlita con espaciado interlaminar fino.

Influencia de la composición en las fundiciones grises

Las fundiciones grises aparte de contener hierro, carbono o silicio como se ha mencionado hasta ahora pueden poseer otros elementos, tales como azufre, fósforo, manganeso, etc., que modifican la estructura y las propiedades de la fundición.

○ Carbono

El contenido de carbono en una fundición gris está fijado entre 2,5 y 4 % en peso como se comentado anteriormente. Las fundiciones resistentes son de bajo en carbono. Por otro lado, el carbono reduce la tendencia al temple, mejora la colabilidad y la exactitud del moldeado.

○ Silicio

El silicio aumenta la fluidez y baja la temperatura de solidificación, ya que desplaza la composición eutéctica hacia la izquierda. Tiene un alto poder grafitizante, por lo que si no es equilibrado con otros elementos formadores de carburos, el carbono únicamente precipita en forma de grafito. Ello conlleva una baja resistencia y ductilidad de las fundiciones ya que el grafito rompe la continuidad de la matriz y actúa como entallas con sus concentraciones de esfuerzos. El porcentaje en peso normal de silicio en una fundición varían entre 1 a 3,8 %. Su contenido debe ser adoptado según la sección de la pieza a fundir. Contenidos crecientes de silicio favorecen la estructura ferrítica y aumentan la dureza de la ferrita.

○ Azufre y manganeso

El azufre se aporta a la fundición durante la fusión en el cubilote por lo que no es posible evitar su aparición en la composición, sin embargo, su contenido debe reducirse a pequeñas cantidades. Tiene el efecto contrario al silicio, ya que estabiliza los carburos. El azufre forma con el hierro un compuesto denominado sulfuro de hierro (FeS). Éste, segregado en las juntas de grano, genera en la fundición dureza y fragilidad. El azufre reduce la fluidez y provoca rechupes y porosidades en las fundiciones.

Es importante que el azufre sea controlado con el manganeso y forme sulfuro de manganeso, MnS. Estas partículas son muy duras y pequeñas, están aisladas en la estructura y sin inconveniente para las características mecánicas.

El manganeso, aparte de fijar el azufre, estabiliza la perlita y eventualmente la cementita. Por ello, el manganeso tiene un efecto contrario al del silicio, pero controlando la proporción 3 a 1 con el azufre, reduce el efecto de este último.

○ Fósforo

El fósforo no tiene casi efecto grafitizante, sin embargo es una impureza útil en el hierro, ya que mejora la fluidez. Ese aumento de fluidez que le otorga a la fundición es debido a que cuando la cantidad de fósforo sobrepasa el 0,15 % en peso se forma un nuevo eutéctico de baja temperatura de solidificación (950 °C) denominado esteadita. Se trata de un eutéctico ternario formado por austenita, cementita y fosfuro de hierro (Fe – Fe₃C – Fe₃P) a 2 % C y a 6,9 % P, o eutéctico pseudobinario (Fe – Grafito – Fe₃P). La esteadita está compuesta por prácticamente todo el fósforo de la composición y favorece las segregaciones directas. Aparece en las juntas de los granos y puede llegar a formar una red continua de esteadita para un contenido en fósforo suficientemente elevado (P > 0,3 %).

La presencia de esteadita, como la de los carburos de hierro, aumenta la dureza pero disminuye la resistencia mecánica de las fundiciones grises. Altos niveles de este elemento pueden promover porosidad por contracción, mientras que niveles bajos de fósforo incrementan la colabilidad del metal dentro del molde.

El nivel de fósforo en el hierro gris debe estar aproximadamente en el rango de 0,02 a 0,10 %.

Tratamientos térmicos de fundiciones grises

Aunque las fundiciones grises suelen utilizarse directamente en estado bruto de moldeo, en ocasiones concretas pueden ser objeto de tratamiento térmico con objeto de conseguir unas características determinadas. Los tratamientos térmicos más habituales son los de recocido, relajación de tensiones y normalizado. El resto de los tratamientos térmicos habitualmente utilizados con los aceros (temple, austempering, martempering,

etc.) solo se ejecutan en las fundiciones ligeramente aleadas con el fin de incrementar su templabilidad [30].

El tratamiento de recocido se utiliza para mejorar la maquinabilidad de estos productos e implica la obtención de una matriz ferrítica. La transformación de la fase matriz perlítica en ferrita se puede inducir en un recocido subcrítico entre 700-760°C o por calentamiento hasta la región austenítica (800-900°C) y enfriamiento muy lento en la región eutectoide.

El tratamiento de normalizado consiste en una austenización a 875-900°C seguida de un enfriamiento al aire para transformar la austenita en perlita.

Por último el tratamiento térmico de relajación de tensiones se utiliza para reducir las tensiones internas que se generan durante la solidificación y el enfriamiento de una estructura en estado bruto de moldeo. Consiste en un mantenimiento entre 500 y 650°C durante un tiempo variable entre 2 y 8 horas, seguido de enfriamiento al aire.

3. Fundición dúctil o nodular

Las fundiciones grises dúctiles, nodulares o esferoidales se caracterizan principalmente a nivel de microestructura por presentar el grafito en forma de pequeñas esferas. Este fenómeno se consigue por la adición de magnesio inmediatamente antes de realizar la colada. Como se da manifiesto en la Figura 16 basta con una proporción de magnesio residual de 0,03-0,05 % para modificar la forma del grafito. Se habla de magnesio residual, ya que el contenido real de magnesio que debe añadirse, dependerá del contenido en azufre debido a la alta afinidad existente entre estos dos elementos formándose primero MgS [29].

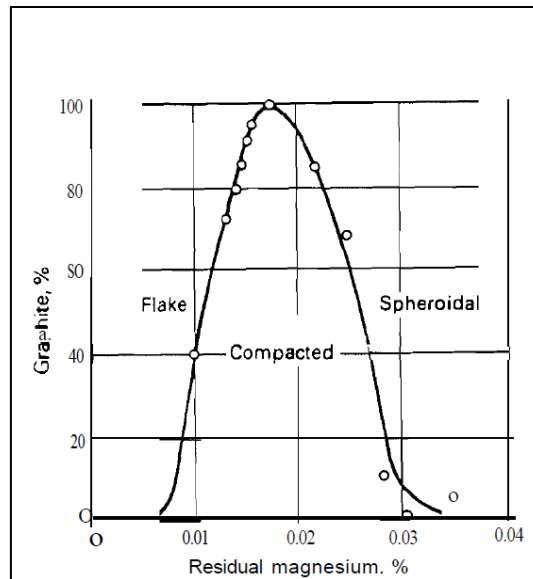


Figura 16. Formación del tipo de grafito dependiendo de la cantidad de manganeso [29].

En esta figura también se puede observar que la transición de grafito laminar a nodular no es brusca sino que se forma el grafito compacto con cantidades insuficiente de manganeso, siendo de morfología intermedia entre las otras dos.

Dado que el efecto del grafito sobre las propiedades mecánicas de las fundiciones se puede asimilar a la existencia de entallas internas, el paso de grafito laminar a grafito esferoidal se traduce en un fuerte aumento de la resistencia mecánica y de la ductilidad (Figura 17).

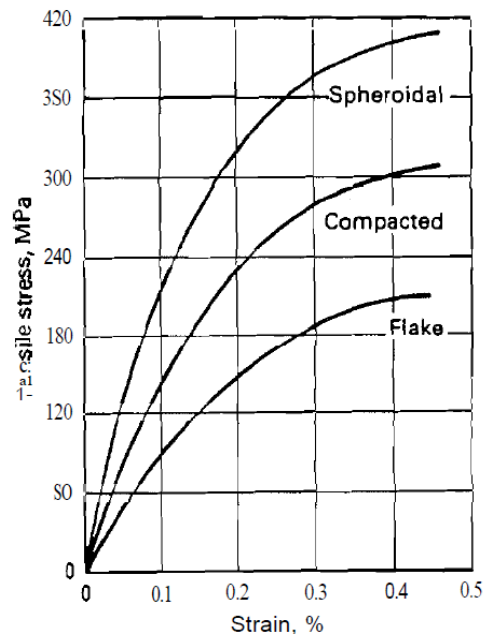


Figura 17. Curvas tensión-deformación a tracción de una misma fundición con diferentes morfologías de grafito [29].

La principal aplicación de las fundiciones nodulares es la fabricación de tuberías mientras que la segunda aplicación en importancia corresponde al sector del automóvil.

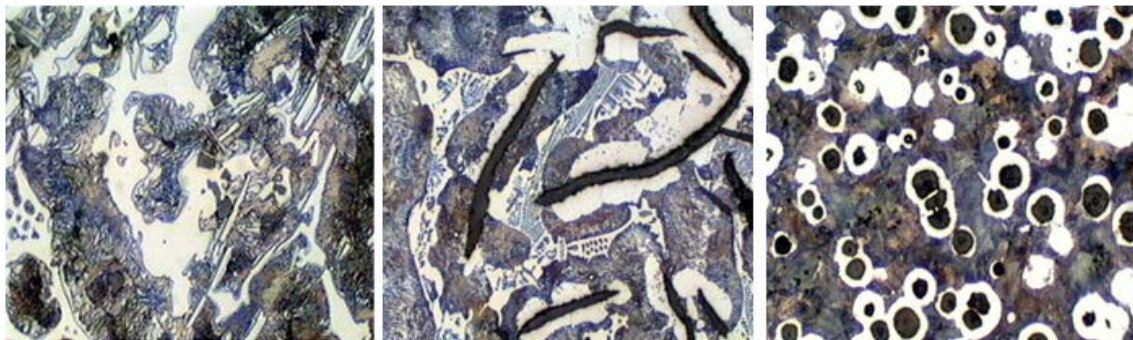


Figura 18. Fotomicrografía de una fundiciones (Izquierda: f. blanca, las regiones claras son la cementita rodeadas por perlita; Centro: f. gris con escamas de grafito en una matriz perlítica; Derecha: f. dúctil (esferoidal) con esferoides de grafito en una matriz perlítica).

3.2. Fabricación de las bolas de cañón

3.2.1. Introducción

Las bolas de cañón eran hechas a menudo de piedra. Éstas eran más ligeras, más rápidas, y ofrecían menor tensión en el cañón que las fabricadas en hierro. Sin embargo, la piedra resultó ser demasiado frágil para soportar la fuerza explosiva de la pólvora, y no lo suficientemente densa como para producir el efecto adecuado al impacto. Esto, además del alto coste de cortar una bola redonda de piedra y la mejora en la calidad de la pólvora y la tecnología del hierro colado, se tradujo en el hecho de que, a finales del siglo XVI, las bolas de hierro fundido sustituyeron a las bolas de piedra, y se convirtió el proyectil más común para uso como munición [31-33]. Las bolas de cañón de hierro fundido inicialmente aparecieron en Europa en la primera mitad del siglo XV (en el condado de Namur, Bélgica, en 1414 [34]). Se probaron otro tipo de elementos para la fabricación de las bolas. El plomo tenía la densidad apropiada y era menos frágil que la piedra, pero resultó ser demasiado blando. El hierro forjado era muy fuerte, pero difícil de trabajar y costoso. En cambio, el hierro fundido tenía las cualidades necesarias de dureza, resistencia y densidad a bajo coste [32-33].

El método empleado para la fabricación de las bolas de cañón era el moldeo en arena. El proceso comenzaba con la fabricación del modelo de la pieza final a fundir, luego este modelo era colocado entre la arena para generar una cavidad negativa y se diseñaba con su bebedero o zona por donde entraba el caldo de manera que fluyera el metal hasta el interior de la cavidad del molde. Una vez el metal se solidifica al interior de la cavidad, se destruye el molde y se extrae la pieza solidificada.

El siguiente es un esquema que muestra de forma esquemática el proceso de fundición en arena:

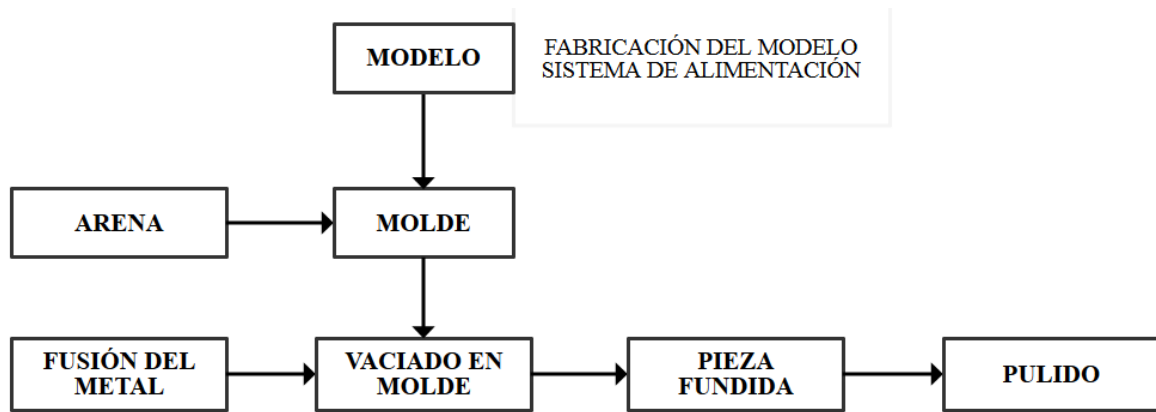


Figura 19. Proceso de fundición en arena.

3.2.2. Moldeo

Podía considerarse que el molde lo constituía dos subdivisiones: la primera era el molde propiamente dicho, y la segunda era la formada por el modelo. Los modelos para fundición eran los encargados de generar la cavidad en la arena para posteriormente fundir el metal en ella. En la práctica, los modelos eran distintos para cada uno de los distintos tipos de metales o aleaciones. El tamaño de estos debían estar diseñados para tener en cuenta la contracción del metal fundido. Las pequeñas variaciones en los materiales de moldeo y su tratamiento eran las únicas diferencias en los moldes para los cuales eran diseñados. Los principales materiales utilizados en los moldes eran diferentes tipos de arena, yeso y de metal [35].

Para la producción de bolas redondas de hierro fundido se utilizaban moldes de hierro o latón, los cuales estaban divididos en dos mitades para que encajasen entre sí de forma precisa. Estas dos partes, denominadas coquillas o valvas, eran moldeadas en arena, y se realizaban en un marco con un patrón de madera [36-37]. Más tarde, en el siglo XIX, se descubrió que los moldes de hierro provocaban que el objeto fuese frágil, susceptible de romperse con facilidad, sobre todo debido el enfriamiento rápido del metal ya que era capaz de evacuar fácilmente el calor procedente del metal fundido. Por lo tanto, los moldes pasaron a ser hechos de arena, similar a la arena utilizada en la fundición de armas de fuego, aunque era necesaria menos arena refractaria, ya que la masa del metal era menor, y, en consecuencia, era necesario evacuar menor cantidad de calor.

La arena era considerada superior a todos los demás materiales para moldear. Por ello, fue el material más común, y sin duda el material más conveniente y disponible [35]. Ésta permitía trabajar metales con altos puntos de fusión. Cada tipo de arena era más o menos porosa, y muy refractaria, de modo que los metales no se fundían ni se cocían, dos propiedades de gran importancia para llevar a cabo con éxito la operación. Los diversos tipos de arena de moldeo empleadas en las fundiciones de hierro o latón que se han encontrado son de una composición química casi uniforme, variando únicamente en grano o en la forma agregada [35].

La utilización de la arcilla era debido a que la arena por sí sola carecía de propiedades aglomerantes. Por ello se utilizaba con frecuencia para mejorar la adherencia de la arena. La arena mezclada con arcilla y agua le daba forma y consistencia. Se selecciona entre la arcilla blanca, tierra arcillosa, o arcilla fina. La arcilla se disolvía en una gran cantidad de agua y se mantenía para un uso ocasional en la fundición, o se seca, se golpea para hacerla pasar a través de un tamiz fino, y luego se mezcla con la arena [32, 35].

El metal líquido era transportado desde el horno en un cubo o en un caldero de hierro y recubierto con arcilla. Se vertía en los moldes en un pequeño canal utilizando un orificio troncocónico como alimentador, que entra en el molde por un lado, justo en la unión entre las dos mitades, con el fin de evitar imperfecciones en el objeto de fundición. Para la salida del aire, se fabricaba el molde con un respiradero, que también era usado como canal para recoger la escoria. Este respiradero se encontraba verticalmente por encima del plano de la mitad del molde [32,35]. Para producir una pieza de fundición maciza, hay que añadir material fundido adicional para compensar la contracción causada por el enfriamiento y la solidificación del metal [32].

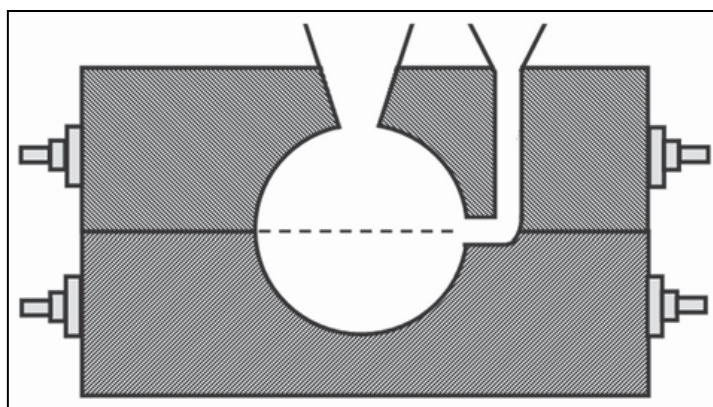


Figura 20. Molde para las bolas de cañón.

3.2.3. Defectos del moldeo

Los defectos externos o internos pueden ser resultado de las ebulliciones y la interceptación del aire (si el canal de ventilación se llena del propio metal fundido, el aire no tendrá tiempo de escapar del molde). Este tipo de problemas es mayor en la fundición de balas de cañón de pequeño calibre ya que enfrían mucho antes en comparación con grandes calibres [37].

a) Defectos externos

Una vez sacadas de los moldes las bolas de cañón, eran imperfectas, y su superficie raramente era lisa (Figura 21). Al estar unidas estrechamente con los moldes casi siempre tenían una costura circular formada por el metal existente en la unión entre las dos mitades. Estas irregularidades podrían rayar el ánima del cañón. Por lo tanto, un método para suavizar la bola de cañón era eliminar el exceso de metal utilizando un martillo y un cincel. Otro método era volver a calentar la bola hasta que estuviera al rojo vivo, y con la ayuda de los martillos mecánicos hacerla lo más lisa posible. En algunas ocasiones, varias bolas de cañón eran introducidas juntas en un gran cilindro de hierro giratorio llamado “tambor”. En él por la fricción de unas con otras y con el propio cilindro se pulían progresivamente haciendo sus superficies más uniformes. Ya que era tecnológicamente imposible fabricar una bola esférica perfecta sin ningún tipo de irregularidad, y exactamente del calibre requerido, el fabricante se permitía un cierto margen de error [33,38].

En la Figura 21 se observa defectos típicos en esta clase de fundiciones. Puede verse escoria en la superficie de la bola de cañón, así como una costura circular correspondiente a la línea de partición del molde.



Figura 21. Defectos externos en bola de cañón.

Como resultado del proceso de fundición, las bolas mostraban tres marcas de identificación: la costura del molde, el orificio del bebedero de llenado, y una marca circular, verticalmente por encima del plano de la costura del molde, el cuál era formado cuando el metal comenzaba a llenar el canal de ventilación en la parte superior del molde y una marca circular en la parte central de la bola de cañón.

b) Defectos internos

Era posible la formación de dos tipos diferentes de poros durante la colada, los que se forma durante la primera etapa de la solidificación y los que se forman durante la última etapa del proceso de solidificación. Los factores que afectan a la formación de los poros son la velocidad de enfriamiento, el contenido de carbono y otros elementos presentes en la composición [39]. La porosidad es un problema importante, que se produce en los productos de hierro fundido, y por lo general es causada por el desarrollo de los gases durante el proceso de fundición. El hidrógeno y el nitrógeno son los gases comunes que causan la porosidad en el hierro fundido. Su presencia durante el proceso de fundición puede resultar de la reacción entre el hierro metálico y molde de arena, o desde el desarrollo de burbujas de gas, que se disuelven en el metal líquido a través de la solidificación. La solubilidad de los gases de hidrógeno y de nitrógeno en el metal

líquido disminuye a medida que la cantidad de carbono y silicio aumenta en el hierro fundido [40].



Figura 22. Defectos internos bola de cañón.

3.2.4. Hornos utilizados

En la actualidad existen gran variedad de hornos dependiendo del uso que se les vaya a dar dimensiones de las piezas a fundir, los materiales metálicos que se funden, etc. Existen desde pequeños hornos de crisol (pocos kilogramos de metal) a hornos de hogares abiertos (hasta varios miles de kilogramos de metal).

Sin embargo los hornos utilizados para la fabricación de las bolas de cañón de la fábrica de Eugi fueron los orígenes de los altos hornos actuales, los cuales se explican en el apartado 2.2.1 de este trabajo y altos hornos y hornos de cubilote en el caso de la bola de Orbaiceta.

a) Alto horno

Un alto horno es virtualmente una planta química que reduce continuamente el hierro del mineral. Químicamente desprende el oxígeno del óxido de hierro existente en el mineral para liberar el hierro. Estos hornos son los principales para la producción de hierro fundido. Un alto horno es una cámara recubierta con material refractario con una altura aproximada de 40 metros y el diámetro está comprendido entre 9 y 15 metros. La parte inferior del horno está dotada de varias aberturas por donde se fuerza el paso del

aire. Cerca del fondo se encuentra un orificio por el que fluye el arrabio durante el vaciado de horno. Éste tiene otro agujero por encima del anterior orificio por donde se retira la escoria producida. La parte superior del horno, contiene respiraderos para los gases de escape (Figura 23).

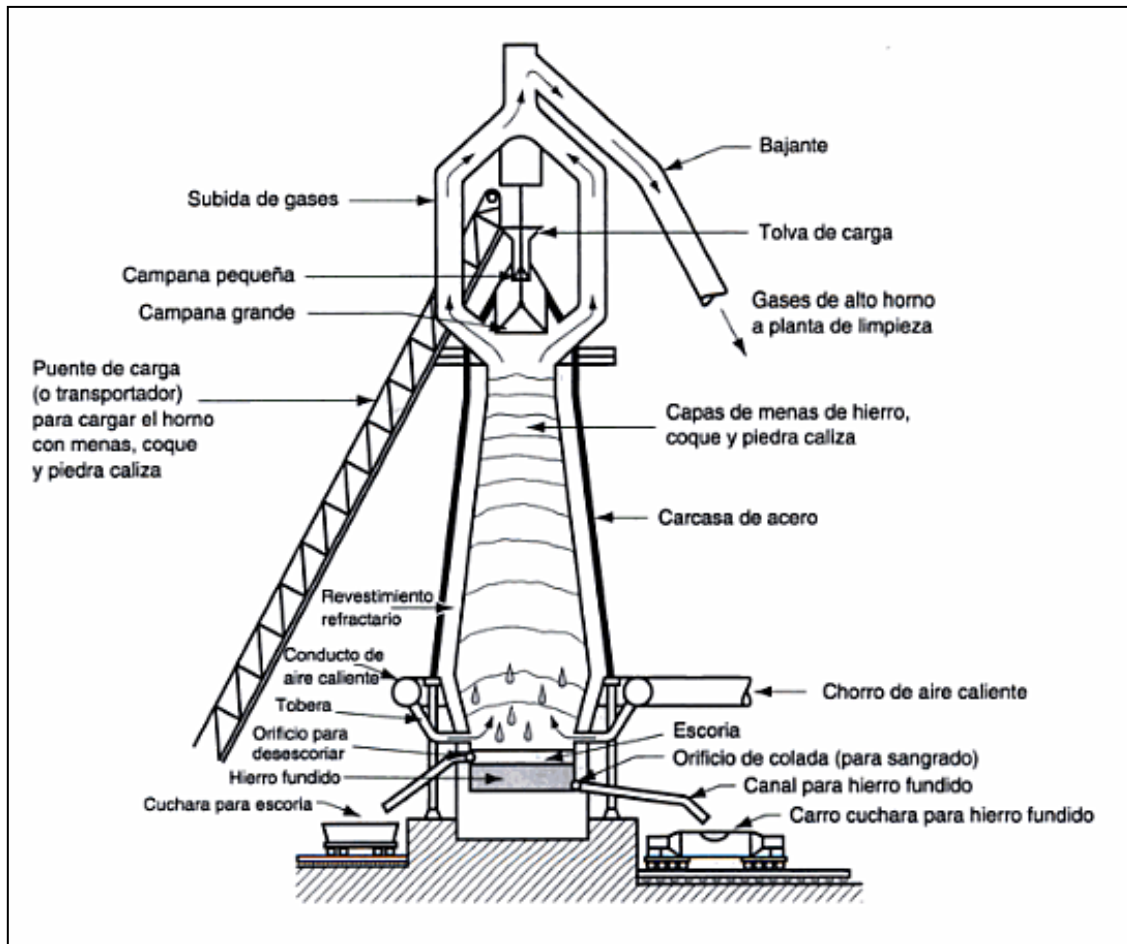


Figura 23. Esquema de un alto horno actual.

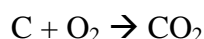
Para la reducción del hierro de sus menas son necesarias otras materias primas como el coque y la piedra caliza. El coque es un carbón de alto contenido en carbono, que sirve de combustible. Tiene dos funciones en este proceso:

- Proporcionar el calor suficiente para la reacción química.
- Producir monóxido de carbono (CO) para reducir las menas de de hierro.

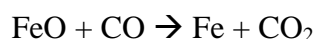
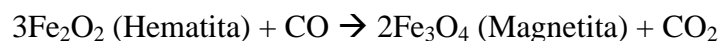
La piedra caliza es rica en carbonato de calcio (CaCO_3). Esta materia prima se utiliza como fundente que reaccionado con las impurezas, las elimina del hierro fundido

y forma la escoria.

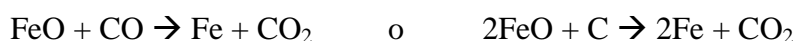
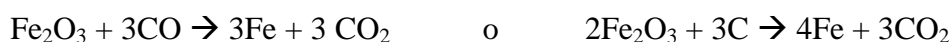
Para producir hierro, se alimenta por la parte superior de un alto horno una carga con capas alternadas de coque, piedra caliza y mineral rico en hierro. Desde la parte baja de la cámara se inyecta corrientes de gases y aire precalentados a 900 °C a gran velocidad para realizar la combustión y la reducción del hierro efectuándose la combustión completa del coque que adquiere temperaturas máximas entre 1700 a 1800 °C. Los gases calientes (CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂, O₂ y los combustibles) realizan la combustión del coque conforme pasan hacia arriba, a través de las capas de materiales. El monóxido de carbono se suministra como un gas caliente, pero también se forma adicionalmente por la combustión del coque.



Como se ha comentado anteriormente el CO favorece la reducción de las menas de hierro bajo las siguientes reacciones. Esta etapa se denomina reacción indirecta:



El parte baja del horno se lleva cabo la última reacción de reducción donde se produce la reducción directa



El hierro fundido escurre hacia abajo, acumulándose en la base del alto horno.

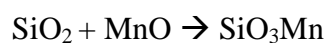
El papel que juega la piedra caliza se resume a continuación. Ésta se descompone por el calor dentro del horno bajo la siguiente reacción:



La piedra caliza se combina con la sílice (SiO_2) presente en el mineral:



Es aquí donde viene la importancia de la piedra caliza ya que si no se produjese esta reacción se formaría silicato de hierro con lo que se perdería el hierro metálico. Además de combinarse con la sílice se combina con el azufre y aluminio formando silicatos de calcio y aluminio. A su vez, la sílice reacciona con el manganeso presente:



Todo ello forma la escoria que flota sobre el metal fundido en la parte baja del horno. El material fundido se aloja en la base del alto horno recolectando de forma periódica. Este hierro se denomina arrabio y es necesario un refinamiento posterior ya que este arrabio posee demasiadas impurezas no deseadas.

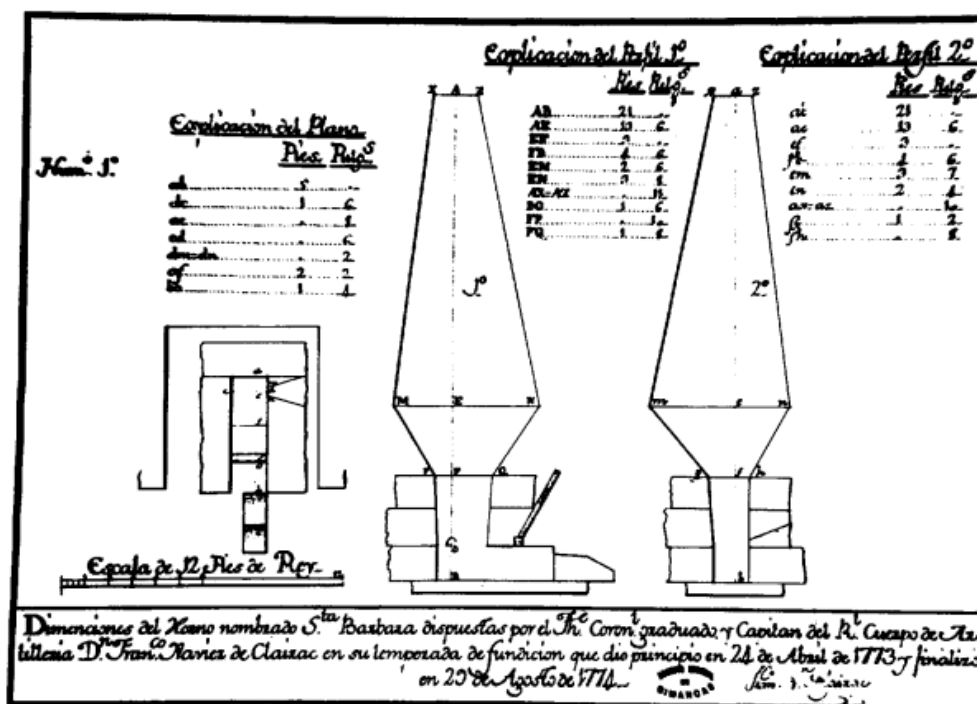


Figura 24. Plano de 1774 del horno de Santa Bárbara de la Real Fábrica de municiones de Eugi [25].

Los gases calientes realizan la combustión del carbón coque conforme ascienden hacia arriba a través del material a fundir. El metal fundido en la cámara puede alcanzar los 1600°C (Figura 25) y el material desciende lentamente por el interior.

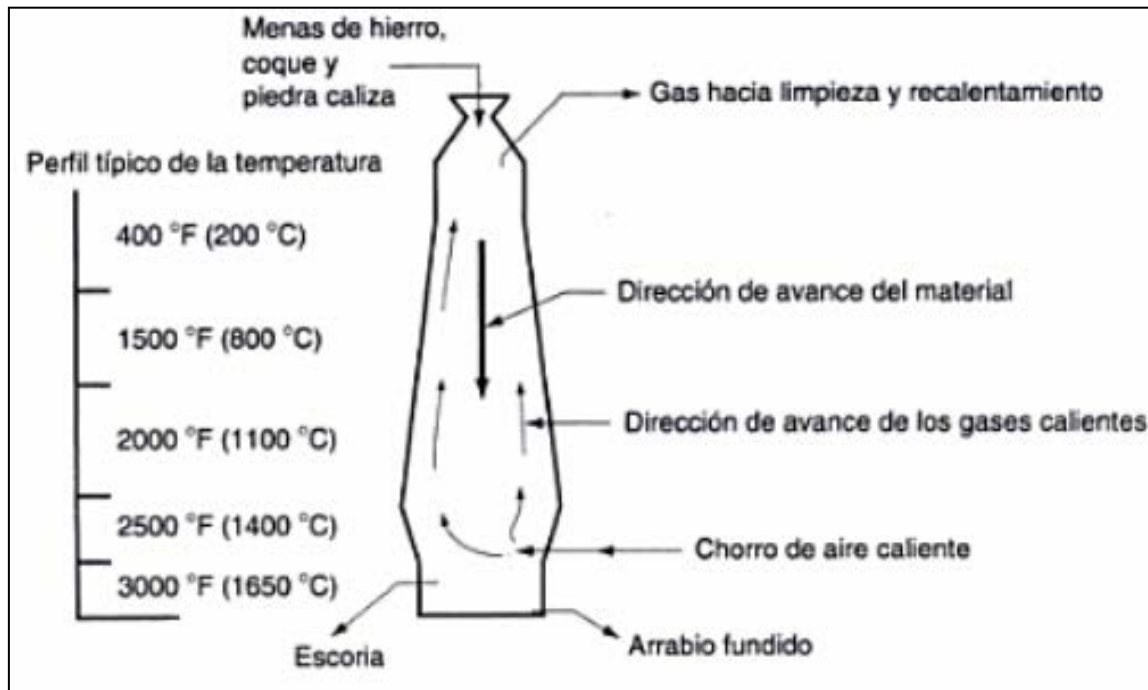


Figura 25. Gráfico de temperaturas en un alto horno.

Horno de cubilote

El hierro que se funde en el horno de cubilote consta del arrabio obtenido en los altos hornos junto con chatarra (mazarotas, canales de alimentación y otros desechos férreos). Para llevar a cabo la combustión es necesario este hierro, coque utilizado como combustible del horno y fundentes como la cal. La carga se encuentra entre el combustible y los productos de la combustión. La cal reacciona con la ceniza del coque y otras impurezas y forman la escoria. Esta es útil ya que cubre la fundición protegiéndola de la atmosfera interior y que no haya reacción alguna, así como evitando pérdidas masivas de calor. El metal líquido extraído de estos hornos es el metal empleado en las coladas.

La construcción de este horno es simple ya que consta de una carcasa grande de acero y un revestimiento refractario. Se trata de una operación económica y funde hierro continuamente con un mínimo de mantenimiento.

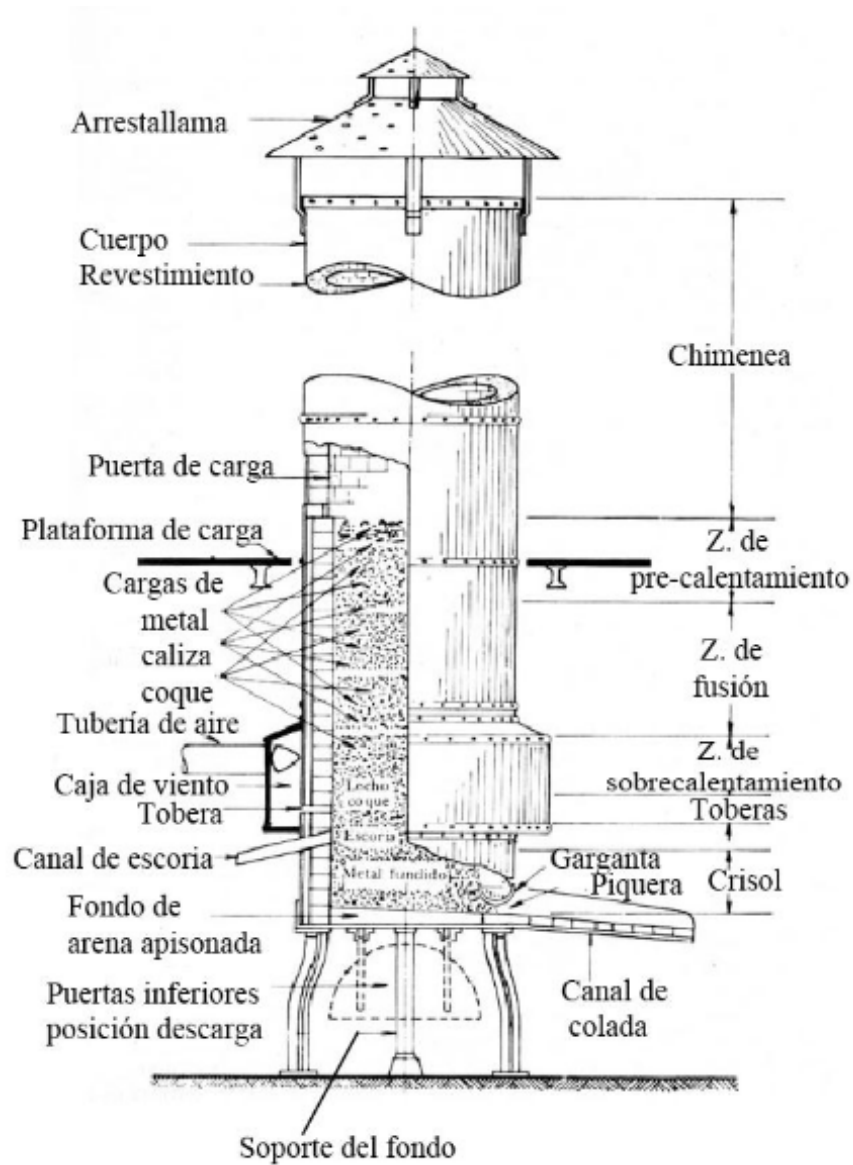


Figura 26. Esquema general de un horno de cubilote.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

4.1. Obtención de las bolas de cañón

En el presente trabajo las muestras a analizar son tres bolas de cañón. Una de ellas procedente de la Real Fábrica de Orbaiceta (muestra O1) y las otras dos de la Real Fábrica de Eugi (muestra E1 y E2).

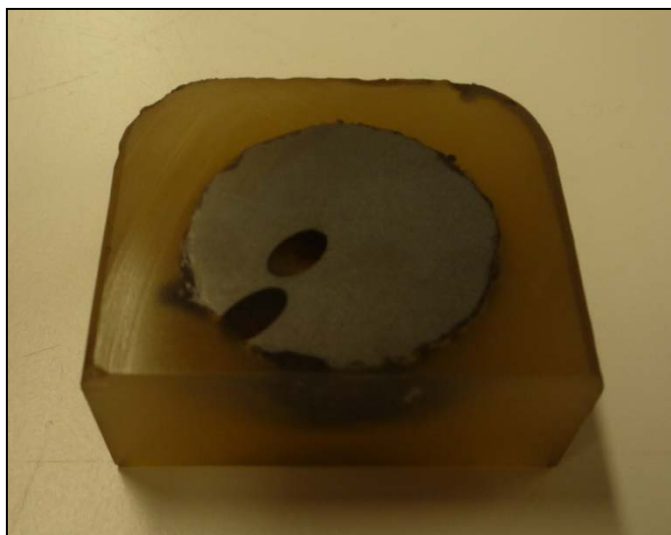


Figura 27. Fotografía de la bola de cañón de Orbaiceta (O1).

El proyectil E1 fue encontrado el 5 de agosto de 2013. Éste se recuperó en un depósito de derrumbe (UE 544), dentro de la Estancia 2/corredor de un taller, identificado como la oficina de carpintería, localizado en la Zona e del Sector 5.



Figura 28. Fotografía de la bola de cañón de Eugi (E1).

El segundo proyectil E2 fue encontrado el 12 de septiembre de 2013. Se recuperó en un depósito de incendio (UE 546), dentro de la Estancia 2/corredor de un taller, identificado como la oficina de carpintería, localizado en la Zona e del Sector 5.



Figura 29. Fotografía de la bola de cañón de Eugi (E2).

4.2. Dimensiones y peso de las bolas de cañón

El peso y las dimensiones aproximadas de las bolas de cañón son las mostradas en la tabla 3.

Muestras	Diámetro (mm)	Peso (gramos)
Bola de Orbaiceta (O1)	30	
Bola de Eugi (E1)	40	379
Bola de Eugi (E2)	30	190

Tabla 3. Dimensiones y peso de las muestras.

4.3. Análisis químico de las bolas de cañón

Los análisis químicos realizados a las muestra O1, E1 y E2 para conocer su composición química se han realizado con objeto de poder correlacionarla con la microestructura. Éste análisis se ha llevado a cabo mediante la espectrometría atómica de emisión por chispa y tecnología LECO para el análisis individual de la cantidad de C y S presentes.

La espectrometría de emisión determina de forma cualitativa y cuantitativa la composición de elementos metálicos en una muestra (metales, aleaciones, suelos, etc.). Para ello mide la radiación electromagnética emitida por la muestra tras haber sido excitada energéticamente. En este caso la fuente excitadora es una chispa, pero también se usa arcos de corriente continua y alterna o microsondas laser. Las longitudes de onda (variable cualitativa) emitidas y recogidas permite la identificación de los elementos presentes y sus intensidades (variable cuantitativa) indica en qué proporción se encuentran en la muestra dichos elementos.

Entonces, como ya se ha indicado, es necesario una fuente de excitación que proporcione la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones, los cuales se encuentran excitados, un monocromador que diferencie las diferentes longitudes de onda emitidas y un sistema de detección el cual grabe la salida del monocromador.

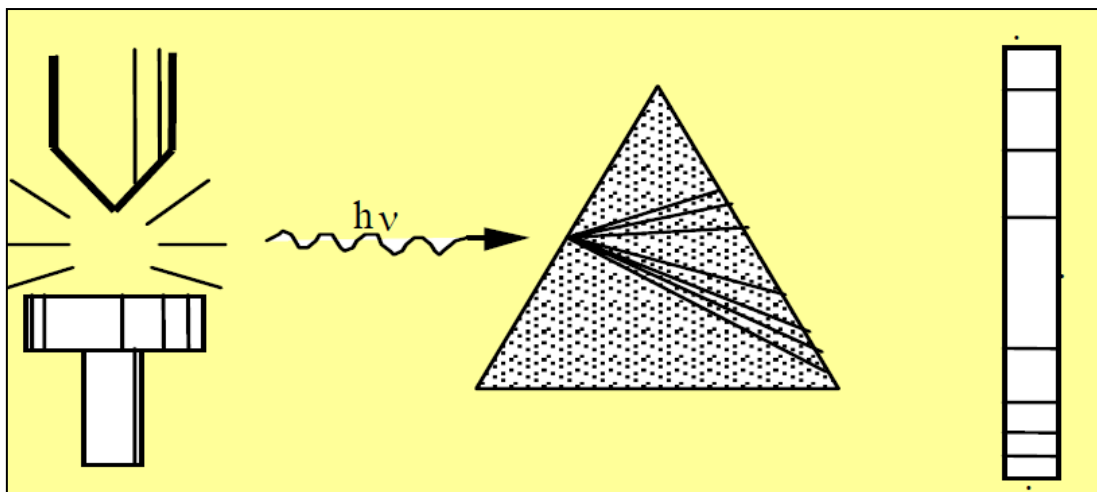


Figura 30. Esquema del proceso espectrometría de emisión.

En el caso de que la fuente sea una chispa la excitación de la muestra se produce entre la pequeña separación que hay entre la muestra y la propia fuente [41]. No es una fuente extremadamente sensible en el análisis cualitativo, en cambio, es muy fiable siendo muy adecuada en el análisis cuantitativo, a la vez que es posible hacer análisis muy rápidos. Los monocromadores más usados son prismas o redes que se encargan de seleccionar y transmitir las diferentes líneas espectrales.

El análisis con el sistema LECO consiste en determinar cuantitativamente y de forma rápida el carbono y el azufre en la muestra midiendo su porcentaje en peso.

Se coloca la muestra a analizar en el interior de una cámara de combustión a una temperatura superior al del material a fundir. En este caso, las muestras se calentaron por encima de los 1200 °C. La combustión de los equipos modernos se realiza casi inmediata por pirolisis u oxidación directa mediante por inducción magnética sobre la muestra. Por el interior de la cámara de combustión se hace circular oxígeno puro a una presión determinada. Tras la combustión salen los diferentes gases producidos (SO_2 , CO_2 , H_2O y gases nitrosos). El CO_2 y el SO_2 son analizados por celdas infrarrojas (IR) las cuales cuantifican la cantidad de azufre y de carbono existente en la muestra.

4.4. Análisis metalográfico de las bolas de cañón

4.4.1. Corte

Tras una deliberación de cuál será el corte correcto para la posterior observación y caracterización de los objetos de estudio se decidió que el corte fuera por la mitad de las bolas de cañón obteniendo dos semiesferas, y donde poder observar su microestructura en la superficie de mayor tamaño ya que corresponde el diámetro máximo de la bola y poder estudiar la influencia de la velocidad de enfriamiento.

Para llevar a cabo los cortes se utilizó una tronzadora con refrigerante para que no se produjera un excesivo aumento de la temperatura que pudiera modificar la microestructura de las muestras. Posteriormente se llevó a cabo el desbaste con paños de diferentes grosores de grano.



Figura 31. Tronzadora y disco de corte.

Tras el corte, se llevó a cabo el desbaste y pulido. La finalidad del desbaste no es otra que la de preparar la superficie para el pulido, eliminando irregularidades existentes tras el corte y obtener una superficie plana.

Llegado a este punto cabe destacar que a la hora de realizar los cortes, al ser esféricas las bolas de cañón, la mordaza de la tronzadora únicamente tocaba con éstas una pequeña parte. Al situarlas en un extremo de la mordaza, el otro extremo no tenía apoyo para realizar la misma fuerza de sujeción, luego las bolas se movieron por la fuerza aplicada por el disco abrasivo. Esto causó defectos en la superficie de corte de todas las muestras que posteriormente con un buen trabajo de desbaste se pudo solucionar.

4.4.2. Desbaste y pulido

Tanto el desbaste como el pulido se realizaron con una máquina pulidora automática “Struers Labopol-5”. Exceptuando la muestra O1, el resto no estaban embutidas. Aún así, tanto O1 como el resto tienen un diámetro que sobrepasaba el máximo para poder amarrarlas a la máquina. Por ello, no se pudo aplicar una presión constante y dichas cargas se aplicaron manualmente no siendo constantes en todo el

proceso. Sin embargo, tanto el desbaste como el pulido se realizaron prestando la mayor atención para realizar ambas operaciones correctamente.



Figura 32. Máquina pulidora.

El desbaste se llevó a cabo mediante una serie progresiva de papeles de diferente tamaño de grano, usando agua para retirar los desechos de la lija y de la propia probeta, y a su vez actuando como lubricante.

El pulido tiene por objeto eliminar de su superficie las rayas finas producidas en la última operación de desbaste y conseguir una superficie sin rayas y con alto pulimiento.

El desbaste y el pulido final de las muestras se llevaron a cabo como se detalla en la Tabla 4, 5 y 6.

ETAPA	PAÑO	ABRASIVO	VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (segundo)	LUBRICANTE
Esmerilado grueso	P180	P180	250	120	Agua
	P280	P280	250	120	Agua
	P600	P600	250	60	Agua
	P800	P800	250	60	Agua
	P1200	P1200	250	60	Agua
Esmerilado fino o pulido	MD-Allegro	Diamante 9 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Allegro	Diamante 6 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Mol	Diamante 3 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Mol	Diamante 1 μm	150	120	Lubricante para diamante

Tabla 4. Desbaste y pulido de la muestra O1.

ETAPA	PAÑO	ABRASIVO	VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (segundo)	LUBRICANTE
Esmerilado grueso	P180	P180	250	120	Agua
	P280	P280	250	120	Agua
	P600	P600	250	60	Agua
	P800	P800	250	60	Agua
	P1200	P1200	250	60	Agua
Esmerilado fino o pulido	MD-Allegro	Diamante 9 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Allegro	Diamante 6 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Mol	Diamante 3 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD-Mol	Diamante 1 μm	150	120	Lubricante para diamante

Tabla 5. Desbaste y pulido de la muestra E1.

ETAPA	PAÑO	ABRASIVO	VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (segundo)	LUBRICANTE
Esmerilado grueso	P120	P120	250	120	Agua
	P180	P180	250	120	Agua
	P280	P280	250	60	Agua
	P600	P600	250	60	Agua
	P800	P800	250	60	Agua
	P1200	P1200	250	60	Agua
Esmerilado fino o pulido	MD- Allegro	Diamante 9 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD- Allegro	Diamante 6 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD- Mol	Diamante 3 μm	150	120	Lubricante para diamante
	MD- Mol	Diamante 1 μm	150	120	Lubricante para diamante

Tabla 6. Desbaste y pulido de la muestra E2.

En la muestra E2 se utilizó el abrasivo P120 siendo el tamaño de grano más grueso así para acabar con los defectos causados en el corte y para obtener una superficie más limpia de incorrecciones.

4.4.3. Ataque químico

El propósito del ataque químico es hacer visibles las características estructurales de la fundición. El proceso debe ser tal que queden claramente diferenciadas las partes de la microestructura. Esto se logra mediante un reactivo apropiado que somete a la superficie pulida a una acción química.

El reactivo utilizado para el ataque de estas muestras fue Nital. Se utiliza para atacar principalmente hierros y aceros al carbono. Consiste en una disolución del 5% de

ácido nítrico concentrado en alcohol etílico (en 100 cm³ de alcohol etílico 95% agregar 5 cm³ de HNO₃ concentrado).

El nital revela los límites de grano, aumenta el contraste entre la perlita y ferrita o cementita (oscurece la perlita) y en el caso de estructuras que consisten en ferrita y martensita revela los límites de grano de la ferrita.

El tiempo de ataque debió controlarse para que el ataque de las muestras no fuese ni demasiado corto ya que las muestras quedarían subatacadas y los límites de grano y otras configuraciones no se verían correctamente cuando se observen en el microscopio; ni demasiado largo ya que la muestra será sobreatacada y quedaría muy oscura, mostrando colores no usuales.

Posterior al ataque, las muestras se sumergieron bajo una corriente de agua, se enjuagaron con etanol y se secaron con aire a presión.

4.4.4. Observación macroscópica

En las superficies de todos los proyectiles se observan imperfecciones, ya que como se ha indicado anteriormente, el resultado de las fundiciones no era perfecto sino que era necesario acciones posteriores de mecanizado para homogeneizar toda la superficie y dejarla lisa.

Una vez realizado el corte se encontraron los primeros defectos. En la zona central de la muestra E1 se encontró una serie de poros y un orificio en la zona más externa que se prolongaba hasta el exterior. No está claro si este orificio va desde el exterior al interior o viceversa. Es posible que haya sido una oxidación posterior o un defecto interno que haya crecido hacia la superficie.

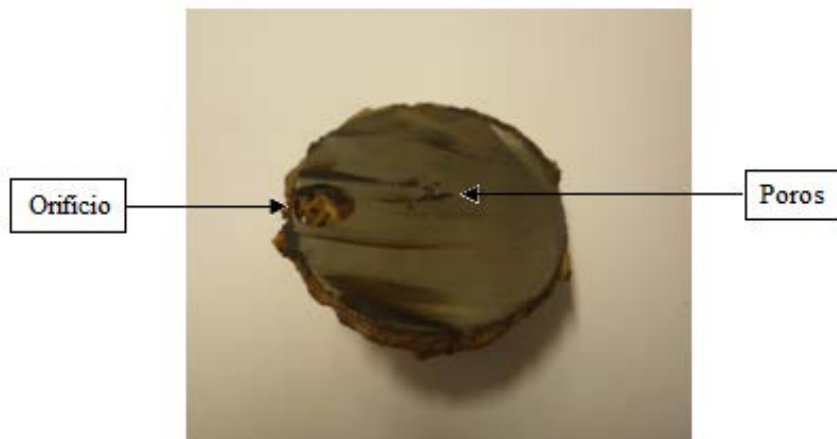


Figura 33. Defectos internos de la muestra E1.

Los poros se pudieron originar por una insuficiente desgasificación del metal, excesiva generación y absorción de gases durante su elaboración; preparación inadecuada de las lingoteras o por fallos en el secado del material.

Así como los poros, el orificio también pudo originarse por un fallo en la fabricación de dicha munición ya que como señala Aurora Rabanal en su libro “Las Reales Fábricas de Eugi y Orbaiceta” las bolas de cañón “no eran de una calidad superior”.

Cabe destacar que estamos hablando del siglo XVIII y que no tenían los avances tecnológicos como para que todas las bolas no tuvieran ningún defecto.

4.4.5. Observación al microscopio metalográfico

Después de pulidas y atacadas las muestras con el reactivo nital-2, se observaron por el microscopio metalográfico. Se obtuvieron diversas fotografías de diferentes zonas de las muestras para posteriormente comparar la microestructura y las fases presentes en toda la superficie de cada una de las bolas de cañón.

Además de observar la microestructura, se ha cuantificado el porcentaje de grafito mediante el programa informático analySIS. Para ello la imagen se ha

transformado a 8 bits para observarla en blanco y negro y aumentar su contraste. Se le asigna un color a cada fase presente en la muestra y el programa se encarga de cuantificar el porcentaje de área de cada fase.

4.5. Determinación de la dureza

Se procedió a medir la dureza Vickers con “MicroWizhard Micro Hardness Testing Machine” con una carga de 0,5 Kg. Se midieron en las tres muestras diferentes regiones: regiones blancas, perlita, ferrita y las zonas donde se encontraba mayor aglomeración de grafito.

También se procedió a una medición de la dureza del exterior al centro de cada muestra para observar su variación.

Capítulo 5

Discusión de los resultados

El proceso de fabricación de las muestras ha sido el explicado anteriormente en el Capítulo 3, siendo las tres bolas de cañón fundidas bajo el mismo método. No se puede dejar de señalar que la Real Fábrica de Orbaiceta es de construcción posterior, alrededor de 30 años después que la de Eugi. Ello posiblemente conllevaría un proceso de fabricación más estudiado y la obtención de munición de mejor calidad ya que como se señalaba era muy importante la experiencia adquirida en este tipo de procesos.

Tras la realización de los procesos de análisis químicos los resultados obtenidos de la composición química más relevantes de las muestras se reflejan en la Tabla 7.

	C %	Si %	Mn %	S %	P %	CE
Muestra O1	3,53	1,63	0,58	0,113	0,657	4,29
Muestra E1	3,61	0,00	0,18	0,0304	1,526	4,12
Muestra E2	3,51	0,1	0,19	0,03	1,67	4,1

Tabla 7. Composición química de la muestras.

El resto de la composición está constituida aproximadamente de hierro con la presencia de algunos elementos como cromo, níquel, aluminio, magnesio, titanio, boro, vanadio, estaño y arsénico, no superando ninguno de ellos el 0,1 % en peso.

Del análisis químico cabe destacar las claras diferencias existentes en la composición entre las bolas Orbaiceta y Eugi, exceptuando el porcentaje de carbono presente. Éste es similar en las tres muestras estando alrededor del 3,5 % en peso. Sin embargo, las grandes diferencias se encuentran en las cantidades de silicio, azufre y fósforo presentes.

En la muestra O1 de Orbaiceta se encuentra 1,63 % de silicio, en cambio, en las muestras de Eugi, E1 y E2, su porcentaje en peso es 0 % y 0,1 % respectivamente. Éste es un dato importante ya que afectará a la microestructura de cada muestra y en consecuencia a sus propiedades.

Algo similar sucede con el fósforo, siendo éste abundante en las muestras de Eugi, con un porcentaje en peso del 1,526 % y 1,67 % en E1 y E2 respectivamente. Sin embargo, el porcentaje presente en la bola de cañón de Orbaiceta ronda el 0,6 %. Ésta clara diferencia puede que sea posible debido al proceso de reducción del mineral, teniendo en cuenta que las fábrica de Orbaiceta es posterior y puede que el proceso se mejorase respecto a las fundiciones de Eugi.

Respecto a la cantidad de manganeso y azufre presentes en la muestras, se observa diferencias entre las muestras de Orbaiceta y Eugi. En la muestra O1 se ha encontrado un porcentaje de Mn y S del 0,58 % y 0,113 % respectivamente. Este porcentaje de Mn produce una eliminación del S y estabiliza la perlita. En cambio, en las muestras E1 y E2, a pesar de ser de coladas diferentes, los porcentajes tanto de Mn como de S no varían entre ellas, estando alrededor de 0,2 % de Mn y 0,03 % de S.

Una posible causa de las diferencias en las impurezas presentes en las muestras de Orbaiceta y Eugi puede que sea la diferencia entre el mineral y los fundentes utilizados en los procesos de fundición. Ya que podrían tener diferentes porcentajes de manganeso, azufre y fósforo en sus composiciones y en consecuencia diferentes composiciones en las coladas, ya que no tenían un proceso de refinamiento como el actual.

En las Figura 34, Figura 35 y la Figura 36 se muestran las microfotografías realizadas a las muestras O1, E1 y E2 respectivamente.

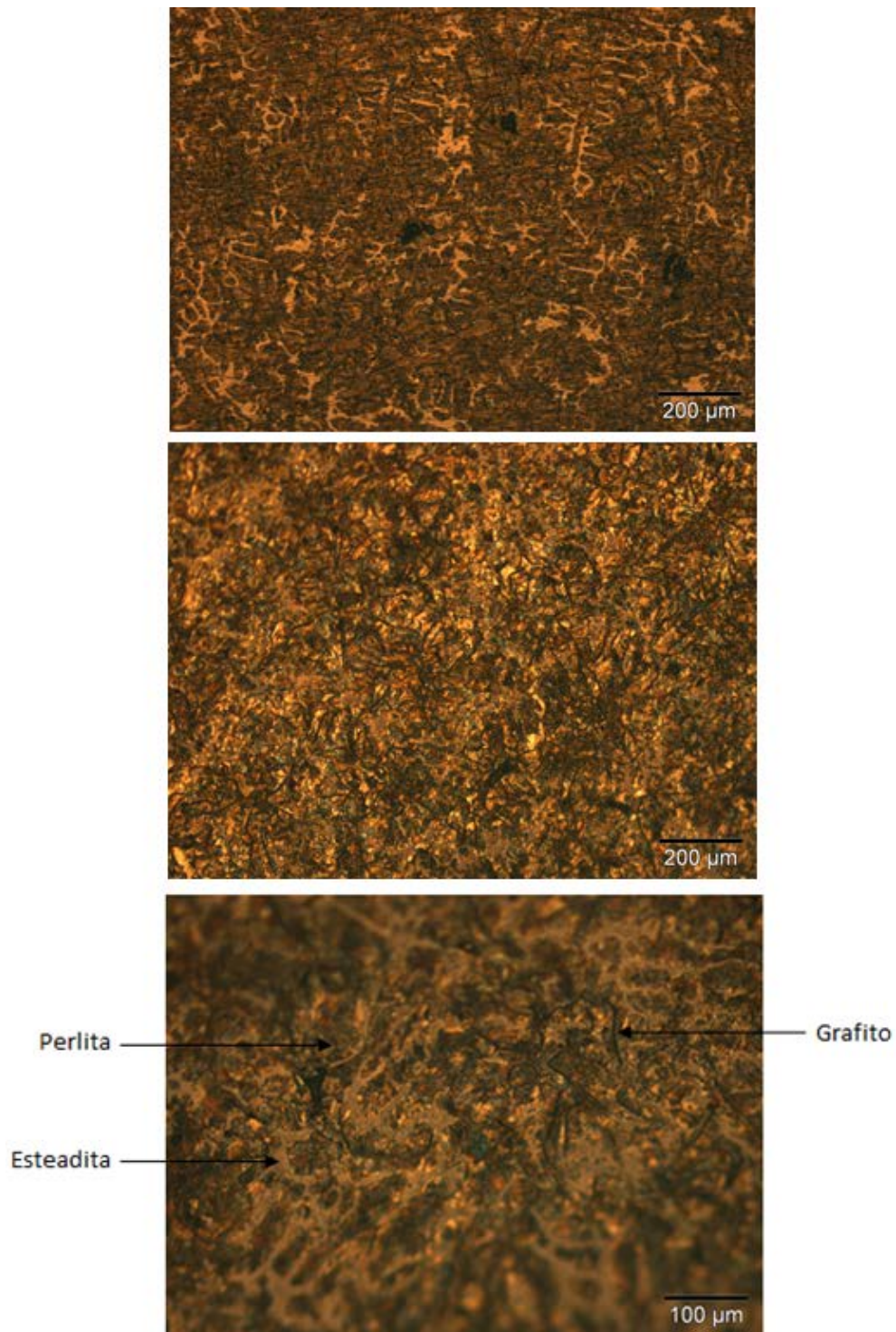


Figura 34. Microfotografías de la muestra O1. Primera: Microfotografía 100x, región externa. Segunda: Microfotografía 100x, región intermedia. Tercera: Microfotografía 200x, región interior.

En la última microfotografía de la anterior figura (Figura 34) se observa un matriz del compuesto eutéctico denominado esteadita. También existe perlita con

láminas de grafito. La cantidad de grafito presente es uniforme a lo largo de toda la microestructura.

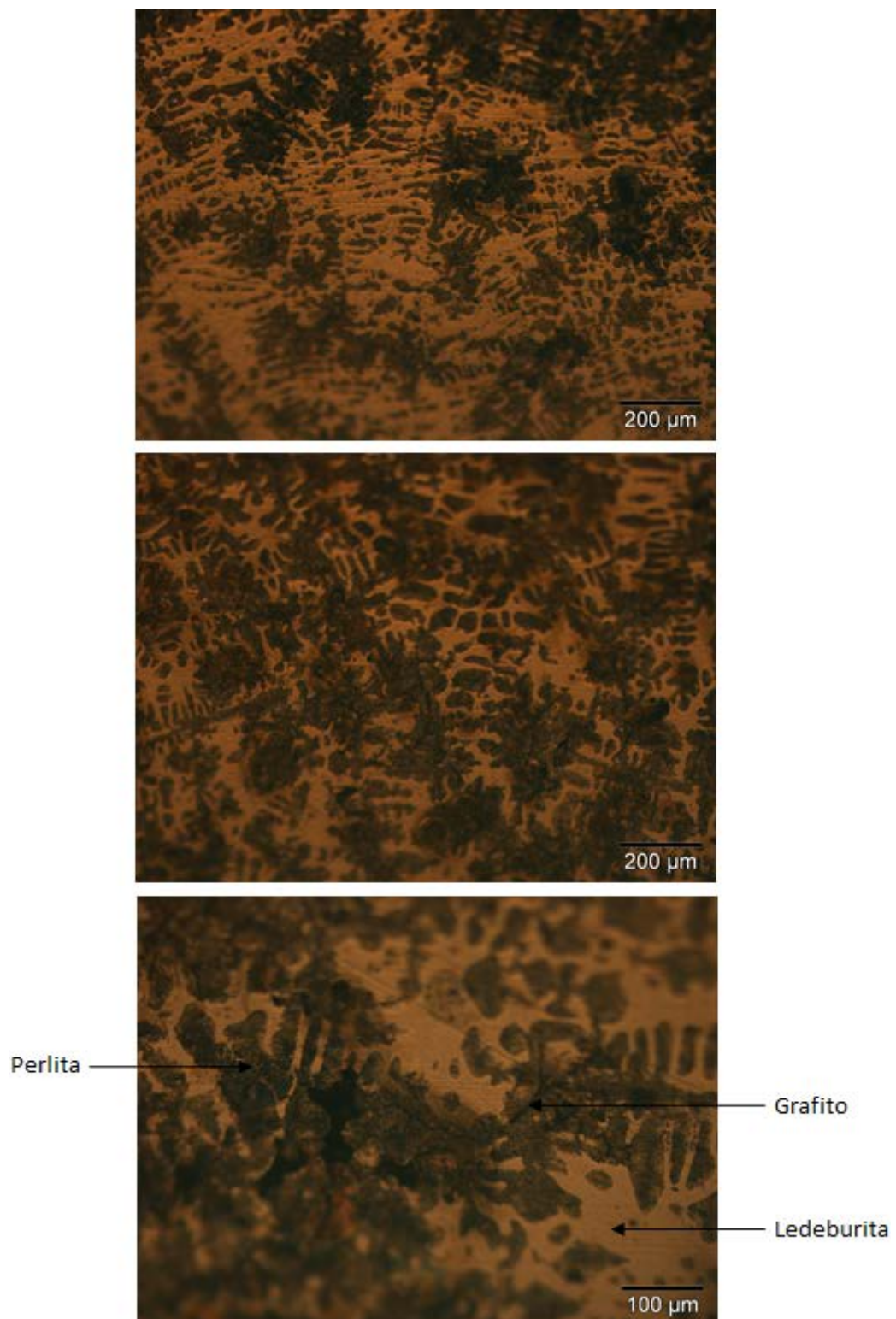


Figura 35. Microfotografías de la muestra E1. Primera: Microfotografía 100x, región externa. Segunda: Microfotografía 100x, región intermedia. Tercera: Microfotografía 200x, región interior.

Sin embargo en la muestra E1, si se observa la tercera microfotografía de la Figura 35, se distingue una estructura con el componente eutéctico ledeburita, la cual está formada por cementita y ferrita. Se encuentra también perlita con finas láminas de grafito. En la parte externa no se encuentra apenas grafito, viéndose un aumento progresivo hacia la parte interna de la muestra.

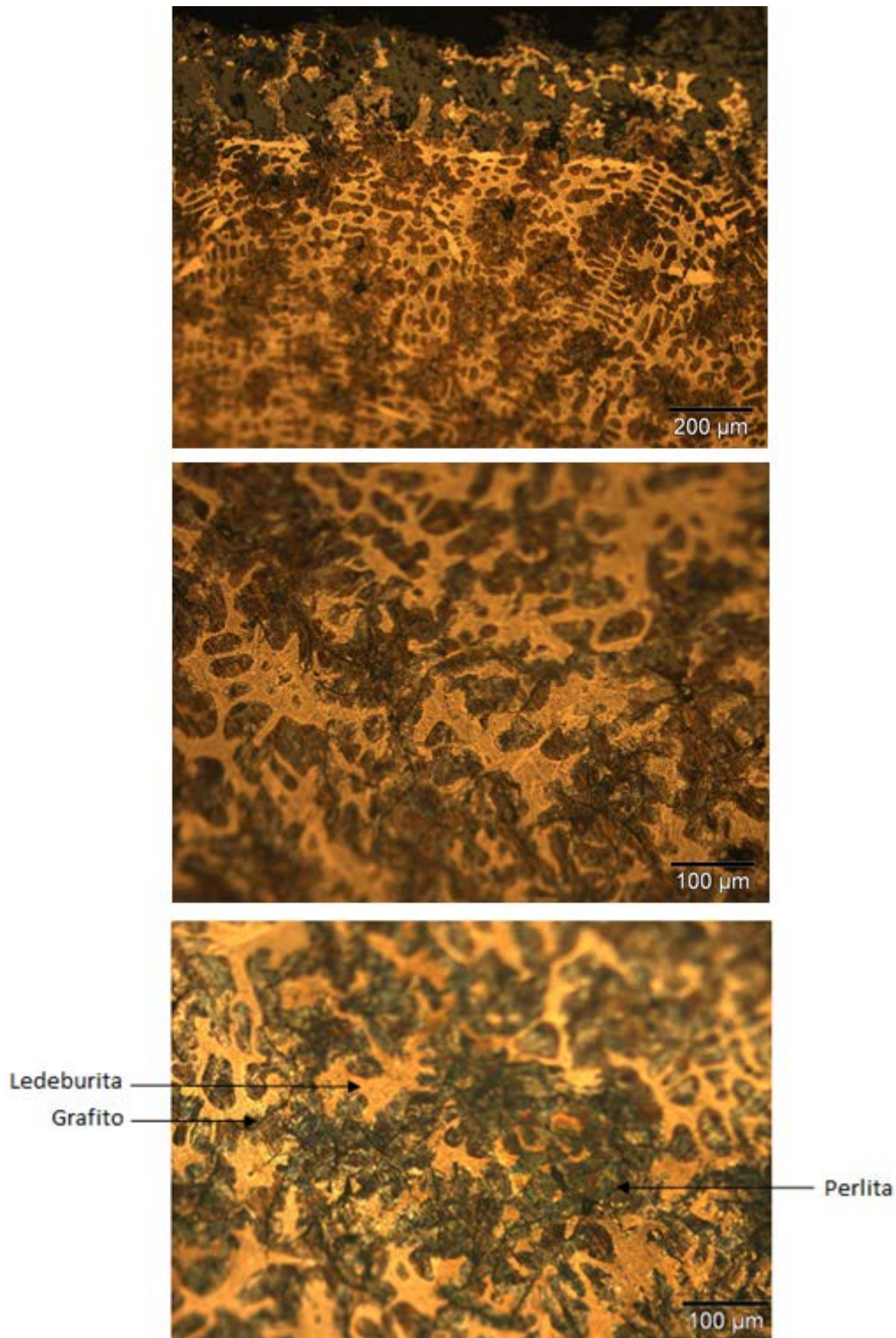


Figura 36. Microfotografías de la muestra E2. Primera: Microfotografía 100x, región externa. Segunda: Microfotografía 200x, región intermedia. Tercera: Microfotografía 200x, región interior.

Al igual que la muestra E1, en la tercera microfotografía de la Figura 36 se observa una estructura con el componente eutéctico ledeburita. Se encuentra también

perlita con finas láminas de grafito. Se observan finas láminas de grafito a lo largo de toda la microestructura de la muestra.

Respecto a la cuantificación del grafito realizada con analýSIS de las muestras O1 y E1 se observan claras diferencias que se muestran en la Figura 37 y Tabla 8.

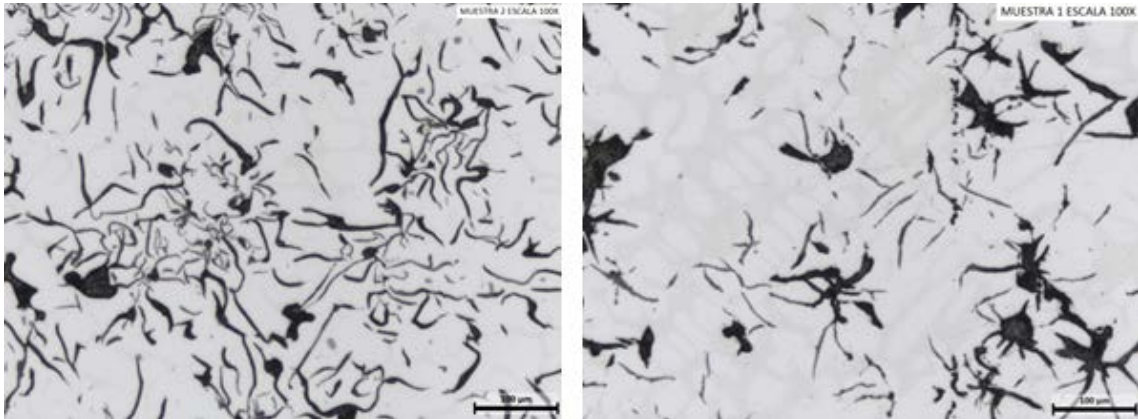


Figura 37. Fotografías donde se muestra el grafito presente (Izquierda: muestra O1; Derecha: muestra E1).

Muestra	Porcentaje de área de grafito por regiones		
	Externa	Intermedia	Interna
O1	7,6 %	6,0 %	7,8 %
E1	0,8 %	2,5 %	3,9 %

Tabla 8. Porcentaje de área de grafito de la muestra O1 y E1.

Teniendo en cuenta la composición química de las tres bolas de cañón se deduce que tratan de fundiciones de hierro hipoeutécticas ($CE < 4,3$).

La presencia de esteadita en la muestra O1 es debido a la presencia de más de 0,15 % de fósforo. El fósforo procedente del mineral de hierro se combina en su mayor parte con el hierro formando fosfuro de hierro (Fe_3P). Este fosfuro forma un eutéctico ternario con la cementita y la austenita.

El alto contenido en silicio de la muestra O1 ($\% Si = 1,63$) implica un alto grado de grafitización del carbono para iguales velocidades de enfriamiento. Ésta mayor

descomposición del carburo de hierro en grafito y ferrita, $\text{CFe}_3 \rightarrow \text{C (grafito)} + 3\text{Fe}$, se aprecia a simple vista en las Figura 38.

Si la comparamos con las muestras E1 (% Si = 0) y E2 (% Si = 0,1) aún se aprecia mas esa descomposición de la cementita. Si ya se cuantifica el porcentaje de área de grafito (Tabla 8), alrededor de 7,8 % en O1 y entre 0,8 y 3,9 % en E1, se observa claramente la diferencia entre las muestras procedentes de Orbaiceta y Eugi.

En la muestra E2 la cantidad de silicio es de 0,1 % por lo que la cantidad de grafito existente es pequeña. Ello evidencia una diferencia clara entre las muestras procedentes de Orbaiceta y Eugi, ya que la presencia de Si permite fundiciones de mejor calidad y no tan frágiles en la que solo se encuentran carburos.

Cabe destacar que al ser tan elevado el porcentaje en peso de silicio en O1, no se observa una variación destacada del porcentaje de área de grafito dependiendo de la región donde se analice como se muestra en la Tabla 8. Sin embargo en la muestra E1 y E2 aumenta progresivamente el porcentaje de formación de grafito conforme se cuantifica hacia la región interna de la bola de cañón.

Otra de las causas que deriva la descomposición de la cementita es la velocidad de enfriamiento. Por ello, a pesar de no contener silicio la muestra E1 en su composición, es entendible que haya un aumento progresivo de la cantidad de grafito de la región externa a la interna de la muestra ya que tarda más en enfriarse.

Las durezas medidas se muestran en las Figuras 39, 40 y 41 correspondientes a las muestras O1, E1 y E2 respectivamente. Las mediciones se llevaron a cabo a lo largo del radio, empezando desde la región externa hasta el centro de cada muestra. En el eje ordenadas se representa la dureza obtenida y eje de abscisas los valores de profundidad radial.

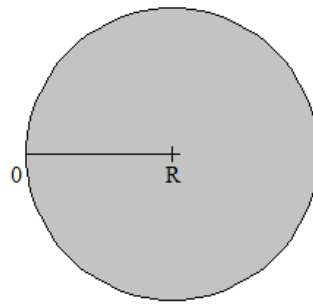


Figura 38. Representación de la superficie de la muestra en la toma de valores de dureza.

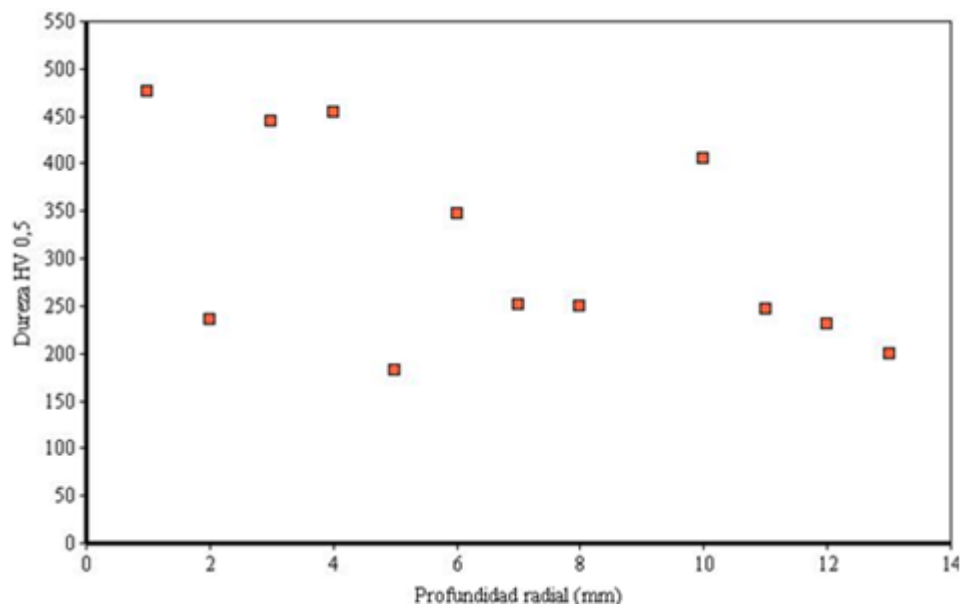


Figura 39. Valores de microdureza de la muestra O1.

	Valores medios de dureza
Profundidad: 0-7 mm	342,13 HV
Profundidad: 7-15 mm	313,8 HV

Tabla 9. Valores medios de dureza de la muestra O1.

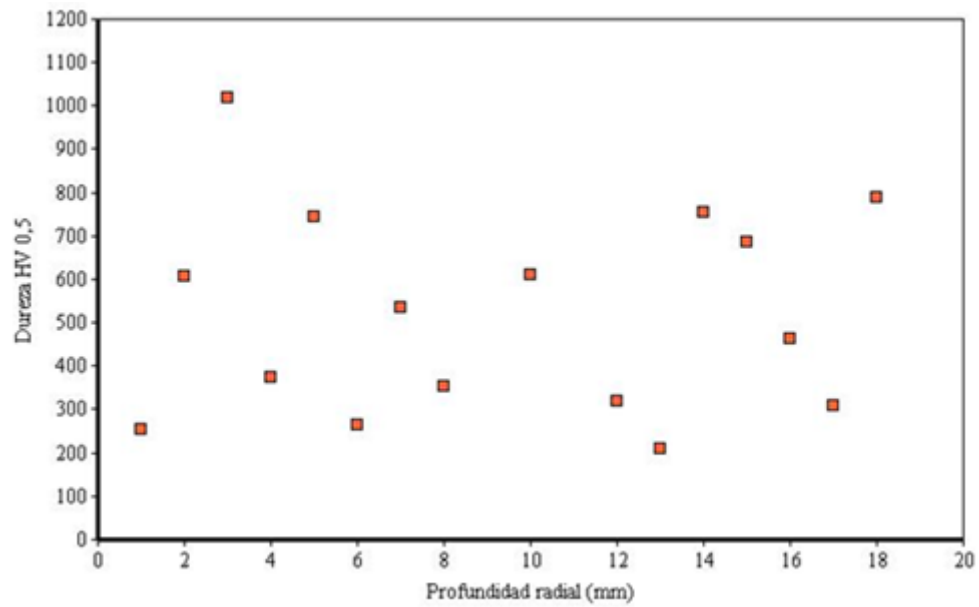


Figura 40. Valores de microdureza de la muestra E1.

	Valores medios de dureza
Profundidad: 0-10 mm	529,2 HV
Profundidad: 10-20 mm	498,24 HV

Tabla 10. Valores medios de dureza de la muestra E1.

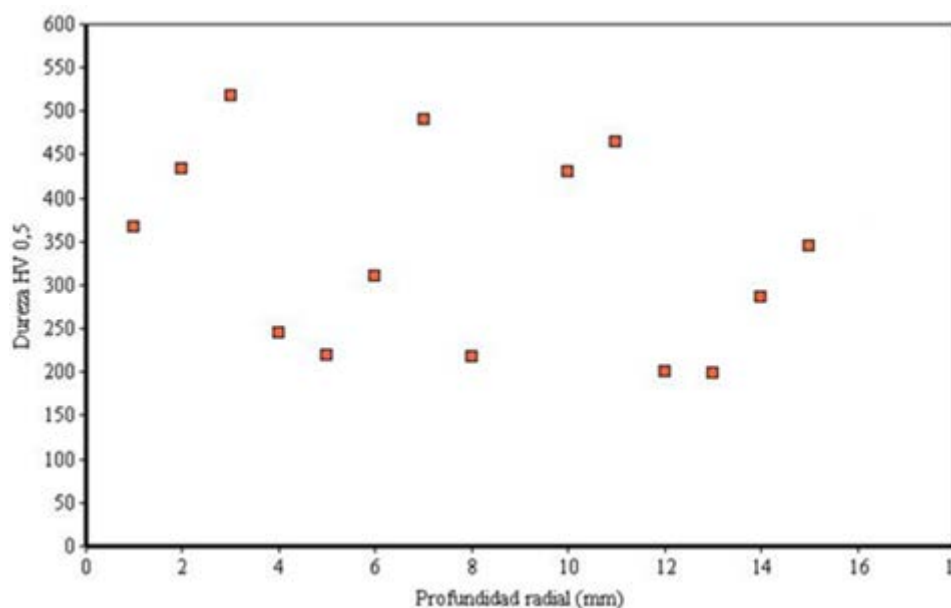


Figura 41. Valores de microdureza de la muestra E2.

	Valores medios de dureza
Profundidad: 0-7 mm	370,3 HV
Profundidad: 7-15 mm	330,2 HV

Tabla 11. Valores medios de dureza de la muestra E2.

Los valores de durezas obtenidos confirman lo dicho hasta ahora. Como se ha comentado la presencia de carburos da lugar a estructuras duras pero frágiles. Por ello, si comparamos las gráficas de las muestras O1 con E1 y E2, se observan valores más elevados en E1 y E2 debido a la mayor presencia de carburos de hierro en su estructura. Como se ha comentado en O1 se da lugar la presencia de mayor cantidad de grafito y por ello menos carburo de hierro, y en consecuencia, durezas menores.

Si se observa las Figuras 40 y 41 correspondientes a las muestras E1 y E2 respectivamente, se observa valores mayores de dureza en toda la profundidad de la muestra E1. Esto es normal, ya que la presencia de Si en la muestra E2, provoca la aparición de más grafito. Sin embargo, en la muestra E1 se encuentra mayor cantidad de cementita en la microestructura y por ello, mayor dureza.

Comparando los valores medios en las zonas blancas y perlíticas de las muestras se obtienen estos resultados:

	Muestra O1	Muestra E1	Muestra E2
Zona blanca	426	690	456
Zona perlítica	233	298	283

Tabla 12. Valores de dureza Vickers.

Observando la tabla anterior y las diferencias en la composición química de las tres muestras se puede concluir que la presencia de silicio en la muestra O1 dio lugar a la formación de grafito y una estructura más blanda debido a la menor presencia de carburos. Por ello, la muestra procedente de la Real Fábrica de Orbaiceta se trata de una fundición gris. En cambio las muestras procedentes de la Real Fábrica de Eugi debido al poco porcentaje en peso de silicio originó estructuras más duras debido a la mayor presencia de carburos dando lugar a fundiciones blancas.

Los poros presentes en la muestra E1 mencionados anteriormente, es posible que fuesen originados por la presencia de elementos en gran cantidad como el fósforo, que debido a la contracción provoca la aparición de dichos defectos.

Capítulo 6

Conclusiones

Las bola de cañón procedente de Real Fábrica de Orbaiceta y las bolas de cañón procedentes de la Real Fábrica de Eugi tienen claras diferencias tanto en composición como en sus microestructuras.

A pesar de sus diferencias todas ellas poseen contenidos parecidos de carbono. Por ello se puede deducir que el carbón utilizado para llevar a cabo las fundiciones tenía composiciones semejantes.

Se cree que los moldes eran semejantes tanto en la fábrica de Orbaiceta como en la de Eugi. Ello supone mismas velocidades de enfriamiento par las mismas piezas. Entonces, otra de las causas principales para explicar las diferencias en las microestructuras de las bolas de cañón es la presencia de silicio en sus composiciones. El alto porcentaje en peso de Si en la muestra O1, provoca un mayor grado de grafitización y como consecuencia la formación de grafito. En cambio, las muestras procedentes de la fábrica de Eugi al no tener silicio en sus composiciones provoca la aparición del carbono en forma de cementita. Todo ello supone, diferentes fases en sus estructuras, y en consecuencia características de fundición gris en la bola de cañón de Orbaiceta y de fundiciones blancas en las de Eugi.

En aquella época, no existían procesos de refinamiento para reducir las impurezas. Ello provocaba la presencia de impurezas en ambas fundiciones. Posiblemente la diferencia de porcentajes en las composiciones entre las muestras procedentes de la fábrica de Orbaiceta y Eugi se deba a los diferentes minerales y fundentes utilizados en los procesos de fundición. También cabe la posibilidad que la reducción de ciertas impurezas, por ejemplo el fósforo, se consiguiese mejorando los procesos de fundición en la Real Fábrica de Orbaiceta ya que como se ha comentado es de construcción posterior y tomaron como ejemplo los procesos llevados a cabo en la Real Fábrica de Eugi.

A partir de 1850 se observó que añadiendo más de 0,5 % de manganeso se favorecía la estabilización de la perlita y con ello, fundiciones de hierro no tan duras y frágiles que posean un alto porcentaje de cementita. Sin embargo, a pesar de tener la muestra O1 0,58 % de manganeso se puede considerar que fue un caso fortuito y no con esa intención.

Capítulo 7

Bibliografía

- [1] Akanuma, H. *The significance of the composition of excavated iron fragments taken from Stratum III at the site of Kaman-Kalehöyük, Turkey*. Anatolian Archaeological Studies, 2005.
- [2] *Ironware piece unearthed from Turkey found to be oldest steel*. The Hindu. (Chennai, India).
- [3] Rakesh, T. *The origins of Iron Working in India: New evidence from the Central Ganga plain and the Eastern Vindhyas*. U.P. State Archaeological Department.
- [4] Fullola, J M^a; Nadal, Jordi. *Introducción a la prehistoria. La evolución de la cultura humana*. 1^a edición. Barcelona. Ed. UOC, 2005.
- [5] Duncan E. Miller; N.J. Van Der Merwe. *Early Metal Working in Sub Saharan Africa*. Journal of African History, 1994.
- [6] Minze Stuiver; N.J. Van Der Merwe. *Radiocarbon Chronology of the Iron Age in Sub-Saharan Africa*. Current Anthropology, 1968.
- [7] J. McIntosh, R. *How Old is the Iron Age in Sub-Saharan Africa?*. Archaeological Institute of America (1999)
- [8] Schmidt, P; Avery, D.H. *Complex Iron Smelting and Prehistoric Culture in Tanzania*. Science, Vol. 201, no. 4361 (22 de septiembre de 1978).
- [9] Kaptijn, E; Petit, L.P. *A Timeless Vale: Archaeological and Related Essays on the Jordan Valley in Honour of Gerrit Van Der Kooij on the Occasion of His Sixty-fifth Birthday*. University Press. Amsterdam, 2009.
- [10] De Morla, T. *Tratado de Artillería, Tomo Primero*. Segunda Edición. 1816.
- [11] Goodway, M. *History of casting*. ASM Metals Handbook, Vol. 15, Casting, ASM International. Ohio, 1996.
- [12] Zise, W; Chunchun, X.; Xiqing, D. *Chinese Journal of Chemistry*. Eng. 16. 2008.
- [13] Park, J. S. *Journal of Archaeological Science*. n° 39. 2012.

- [14] Clarke, N. *Abraham Darby and Brosely*, En: Brosely Local History Society, nº 31, 2009.
- [15] Voronkov, M. G. *Glass Physics Chemistry*. nº 35 (3) ,2009.
- [16] Menon, R.; McKay, T. *Welding of cast irons and steels*. ASM Metals Handbook, Vol.15, Casting, ASM International, Ohio, 1996.
- [17] Ragon, M. *Hª Mundial de la Arquitectura y el urbanismo modernos (1800-1910)*. Ed. Destino. Barcelona, 1979.
- [18] Suárez, S.; Manuel (editor). *Técnica e Ingeniería en España. El Ochocientos: de los lenguajes al patrimonio*. Real Academia de Ingeniería, Institución “Fernando el Católico”, Prensas Universitarias de Zaragoza. Zaragoza, 2011.
- [19] Ragon, M. *Hª Mundial de la Arquitectura y el urbanismo modernos (1800-1910)*. Ed. Destino, Barcelona, 1979.
- [20] Nuttal, R. H. *Technol Cult*, nº 22 (2).1981.
- [21] L. E. Murr. *Materials Characterization*, nº 60. 2009.
- [22] Davis, J. R. (Editor). *Cast Irons*. ASM Specialty Handbook, ASM International, Ohio, 1996.
- [23] *Las Reales Fábricas de Sargadelos. El Ejército y la Armada*. Ministerio de Defensa y Real Patronato de Sargadelos. 1994.
- [24] Sanchez Delgado, A.C. *La Real Fábrica de Orbaiceta (Navarra)*. Arqueología Industrial y Campos de Trabajo.1986-1991.
- [25] Rabanal Yus, A. *Las Reales Fábricas de Eugi y Orbaiceta*. Gobierno de Navarra, Departamento de Educación y Cultura e Instituto Príncipe de Viana, 1987.

- [26] *Aleaciones Hierro-Carbono. Aceros y Fundiciones* [en línea]. Ciencias de los materiales. Disponible en: http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema4_CM.pdf
- [27] Belzunce, F.J. *Aceros y Fundiciones. Estructuras, Transformaciones, Tratamientos Térmicos y Aplicaciones*. Universidad de Oviedo, 2001.
- [28] *ASM Handbook. Vol. 1, Properties and selection: Irons, steels and high-performance alloys*. ASM International, Ohio (EE.UU), 1990.
- [29] *ASM Specialty Handbook, Cast Irons*. ASM International, Ohio (EEUU), 1996.
- [30] *ASM Handbook, Vol. 4, Heat Treating*. ASM International, Ohio (EEUU), 1991.
- [31] Lavery, B. *The arming and fitting of English Ships of war (1600-1815)*. Naval Institute Press, Annapolis, 1987 (Reimpreso en 2006).
- [32] Gibbon, J. *The artillerist's manual compiled from various sources and adapted to the service of the United States*. Publicado por D. van Nostrand, (Nueva York). Trubner and Co., Londres, 1860.
- [33] McConnell, D. *British smooth-bore artillery: A technological study to support identification, acquisition, restoration, reproduction and interpretation of artillery at National Historic Parks in Canada, National Historic Parks and Sites Branch*. Parks Canada, Environment Canada, Ottawa, 1988.
- [34] Awty, B. G. *Technol and Cult* , nº48. 2007.
- [35] Overman, F. *The moulder's and founder's pocket guide*. Philadelphia, 1851.
- [36] Crabb, G. *Universal technological dictionary or familiar explanation of the terms used in all arts and sciences, Vol. 1*. Publicado por: Baldwin, Cradock and Joy, Londres, 1823.
- [37] De Tousard, L. *American artillerist's companion, or elements of artiller, Vol. I*. C. and A. Conrad and Co., Filadelfia, 1809.

- [38] Williams, D. J.; Johnson, W. *International Journal of Impact Engineering*. n° 24. 2000.
- [39] Fredriksson, H., Stjerndahl, J., Tinoco, J. *Materials Science and Engineering: A*. 2005.
- [40] Fruehan, R. J. *ASM Metals Handbook Vol. 15: Gases in metals*. ASM International, Ohio (EEUU), 1996.
- [41] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*, 6^{ta} edición. Ed. Cengage Learning, México, 2008.